

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11097008 A**

(43) Date of publication of application: **09.04.99**

(51) Int. Cl

**H01M 4/52**  
**C01G 51/00**  
**C01G 53/00**  
**H01M 4/32**  
**H01M 10/30**

(21) Application number: **09272341**

(22) Date of filing: **06.10.97**

(30) Priority: **24.12.96 JP 08342993**  
**17.06.97 JP 09159430**  
**24.07.97 JP 09198127**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **KATO FUMIO**  
**TANIGAWA FUTOSHI**  
**DANSUI YOSHITAKA**  
**YUASA KOJI**

(54) **ALKALINE STORAGE BATTERY, POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL OF IT, AND MANUFACTURE OF THEM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve availability and over discharge resistance of a positive electrode active material by constituting it by higher cobalt oxide taking  $\gamma$ -oxycobalt hydroxide having the surface distance between crystal surfaces in the specified range and the mean valence number of cobalt higher than a specified value as a main component, and solid solution grains taking nickel hydroxide as a main component.

SOLUTION: The mean valence number of cobalt having the surface distance in the range of 5.5 to 7  $\text{\AA}$ , is

3.0 or more. It is desirable that  $\gamma$ -oxycobalt hydroxide contains  $K^+$  of 20 to 33 mol.% in a crystal in relation to cobalt atom and that it contains  $Na^+$  of 20 to 33 mol.% in a crystal in relation to a cobalt atom. It is desirable that the amount of higher cobalt oxide taking  $\gamma$ -oxycobalt hydroxide as a main component is in the range of 2 to 10 wt.% in relation to the amount of solid grains taking nickel hydroxide as a main component. It is desirable that the nickel hydroxide solid solution grain having coating layers of cobalt oxide has the mean grain diameter in the range of 5 to 20  $\mu\text{m}$  and that the coating layer has the thickness of 0.2  $\mu\text{m}$  or less and coats the whole grain surface.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-97008

(43)公開日 平成11年(1999)4月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 H 01 M 4/52  
 C 01 G 51/00  
 53/00  
 H 01 M 4/32  
 10/30

識別記号

F I  
 H 01 M 4/52  
 C 01 G 51/00  
 53/00  
 H 01 M 4/32  
 10/30

審査請求 有 請求項の数35 O L (全 28 頁)

(21)出願番号

特願平9-272341

(22)出願日

平成9年(1997)10月6日

(31)優先権主張番号 特願平8-342993

(32)優先日 平8(1996)12月24日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願平9-159430

(32)優先日 平9(1997)6月17日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願平9-198127

(32)優先日 平9(1997)7月24日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 加藤 文生

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 谷川 太志

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 暖水 廉孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

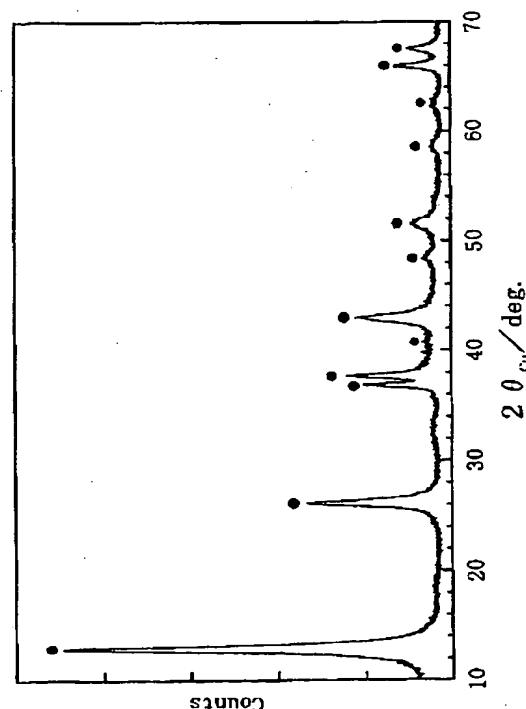
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ蓄電池とその正極活物質およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高い活物質利用率を持ち、過放電や短絡状態での放置等によつても容量低下の起こりにくいアルカリ蓄電池用正極を提供する。

【解決手段】 正極活物質として、六方晶、斜方晶、单斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有して、その(003)面の面間隔が5.0~7.0 Åであり、且つコバルトの平均価数が3.0よりも大であることによつて定義されるγ-オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物と、水酸化ニッケルを主成分とした固溶体粒子とで構成したものを使用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】六方晶、斜方晶、单斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していてその(003)面の面間隔が5.5～7.0Åであり、且つコバルト平均価数が3.0よりも大であることによって定義されるγ-オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物と、水酸化ニッケルを主成分とした固溶体粒子とで構成されることを特徴とするアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質。

【請求項2】六方晶、斜方晶、单斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していてその(003)面の面間隔が5.5～7.0Åであり、且つコバルト平均価数が3.0よりも大であることによって定義され、さらにK+あるいはNa+を結晶内に含有したγ-オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物と、水酸化ニッケルを主成分とした固溶体粒子とで構成されることを特徴とするアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質。

【請求項3】前記γ-オキシ水酸化コバルトは、コバルト原子に対して20～33mol%のK+を結晶内部に含有することを特徴とする請求項2記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質。

【請求項4】前記γ-オキシ水酸化コバルトは、コバルト原子に対して20～33mol%のNa+を結晶内部に含有することを特徴とする請求項2記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質。

【請求項5】前記γ-オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物の量は、水酸化ニッケルを主成分とした固溶体粒子の量に対して2～10重量%であることを特徴とする請求項2記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質。

【請求項6】コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子であって、その被覆層を形成するコバルト酸化物は、六方晶、斜方晶、单斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していてその(003)面の面間隔が5.5～7.0Åであり、且つコバルト平均価数が3.0よりも大であることによって定義されるγ-オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物であることを特徴とするアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質。

【請求項7】前記コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子は平均粒径が5～20μmであり、前記被覆層はその厚みが0.2μm以下で粒子全面を被覆していることを特徴とする請求項6記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質。

【請求項8】コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子であって、その被覆層を形成するコバルト酸化物は、六方晶、斜方晶、单斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していてその(003)面の面間隔が5.5～7.0Åであり、且つコバルト平均価数が3.0よりも大であることによって定義され、さら

にK+あるいはNa+を結晶内に含有したγ-オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物であることを特徴とするアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質。

【請求項9】前記コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子は平均粒径が5～20μmであり、前記被覆層はその厚みが0.2μm以下で粒子全面を被覆していることを特徴とする請求項8記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質。

【請求項10】前記コバルト酸化物は、コバルト原子に対して20～33mol%のK+を結晶内部に含有することを特徴とする請求項8記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質。

【請求項11】前記コバルト酸化物は、コバルト原子に対して20～33mol%のNa+を結晶内部に含有することを特徴とする請求項8記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質。

【請求項12】コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子であって、拡散反射法を用いた測色における可視全域(波長400～700nm)の分光反射率が3.5%以上で、さらに波長450nm近傍(藍色)に分光反射率4.0%以上の極大値を持ち、且つ被覆層を形成するコバルト酸化物のコバルト平均価数が3.0よりも大であることを特徴とするアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質。

【請求項13】前記コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子は平均粒径が5～20μmであり、前記被覆層はその厚みが0.2μm以下で粒子全面を被覆していることを特徴とする請求項12記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質。

【請求項14】前記コバルト酸化物は、コバルト原子に対して20～33mol%のK+を結晶内部に含有することを特徴とする請求項12記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質。

【請求項15】前記コバルト酸化物は、コバルト原子に対して20～33mol%のNa+を結晶内部に含有することを特徴とする請求項12記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質。

【請求項16】六方晶、斜方晶、单斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していてその(003)面の面間隔が5.5～7.0Åであり、且つコバルト平均価数が3.0よりも大であることによって定義されるγ-オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物と、水酸化ニッケルを主成分とした固溶体粒子とで構成された活物質を備える非焼結式正極と、負極と、セバレータと、

アルカリ電解液よりなるアルカリ蓄電池。

【請求項17】六方晶、斜方晶、单斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していてその(003)面の

面間隔が5.5~7.0 Åであり、且つコバルト平均価数が3.0よりも大であることによって定義され、さらにK<sup>+</sup>あるいはNa<sup>+</sup>を結晶内に含有したγ-オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物と、水酸化ニッケルを主成分とした固溶体粒子とで構成された活物質を備える非焼結式正極と、

負極と、

セパレータと、

アルカリ電解液よりなるアルカリ蓄電池。

【請求項18】前記γ-オキシ水酸化コバルトは、コバルト原子に対して20~33mol%のK<sup>+</sup>を結晶内部に含有することを特徴とする請求項17記載のアルカリ蓄電池。

【請求項19】前記γ-オキシ水酸化コバルトは、コバルト原子に対して20~33mol%のNa<sup>+</sup>を結晶内部に含有することを特徴とする請求項17記載のアルカリ蓄電池。

【請求項20】前記γ-オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物の量は、水酸化ニッケルを主成分とした固溶体粒子の量に対して2~10重量%であることを特徴とする請求項17記載のアルカリ蓄電池。

【請求項21】六方晶、斜方晶、单斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していてその(003)面の面間隔が5.5~7.0 Åであり、且つコバルト平均価数が3.0よりも大であることによって定義されるγ-オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物によって表面が被覆された水酸化ニッケル固溶体粒子を主体とした非焼結式正極と、

負極と、

セパレータと、

アルカリ電解液よりなるアルカリ蓄電池。

【請求項22】前記コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子は平均粒径が5~20 μmであり、前記被覆層はその厚さが0.2 μm以下で粒子全面を被覆していることを特徴とする請求項21記載のアルカリ蓄電池。

【請求項23】六方晶、斜方晶、单斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していてその(003)面の面間隔が5.5~7.0 Åであり、且つコバルト平均価数が3.0よりも大であることによって定義され、さらにK<sup>+</sup>あるいはNa<sup>+</sup>を結晶内に含有したγ-オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物によって表面が被覆された水酸化ニッケル固溶体粒子を主体とした非焼結式正極と、

負極と、

セパレータと、

アルカリ電解液よりなるアルカリ蓄電池。

【請求項24】前記コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子は平均粒径が5~20 μmであり、前記被覆層はその厚さが0.2 μm以下で粒子全面

を被覆していることを特徴とする請求項23記載のアルカリ蓄電池。

【請求項25】前記コバルト酸化物は、コバルト原子に対して20~33mol%のK<sup>+</sup>を結晶内部に含有することを特徴とする請求項23記載のアルカリ蓄電池。

【請求項26】前記コバルト酸化物は、コバルト原子に対して20~33mol%のNa<sup>+</sup>を結晶内部に含有することを特徴とする請求項23記載のアルカリ蓄電池。

【請求項27】拡散反射法を用いた測色における可視全域(波長400~700nm)の分光反射率が3.5%以上で、波長450nm近傍(藍色)に分光反射率4.0%以上の極大値を持ち、且つコバルト平均価数が3.0よりも大であるコバルト酸化物で被覆された水酸化ニッケル固溶体粒子を主体とした非焼結式正極と、

負極と、

セパレータと、

アルカリ電解液よりなるアルカリ蓄電池。

【請求項28】前記コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子は平均粒径が5~20 μmであり、前記被覆層はその厚さが0.2 μm以下で粒子全面を被覆していることを特徴とする請求項27記載のアルカリ蓄電池。

【請求項29】前記コバルト酸化物は、コバルト原子に対して20~33mol%のK<sup>+</sup>を結晶内部に含有することを特徴とする請求項27記載のアルカリ蓄電池。

【請求項30】前記コバルト酸化物は、コバルト原子に対して20~33mol%のNa<sup>+</sup>を結晶内部に含有することを特徴とする請求項27記載のアルカリ蓄電池。

【請求項31】マイクロ波加熱手段および混合搅拌手段を備えた容器内で、水酸化コバルトの被覆層を有した水酸化ニッケル固溶体粒子を混合しながら、これにアルカリ水溶液を滴下して粒子表面がアルカリ水溶液で濡れた湿潤粒子にする第1工程と、

この容器内を気密にしてマイクロ波照射を主として加熱を行いながら混合を続け、前記湿潤粒子を所定温度まで昇温する第2工程と、

所定温度に達した後に気密を解いて容器内に空気を流入させ、粒子温度が一定となるよう前記マイクロ波出力を制御しながら混合を続けて、前記湿潤粒子を完全乾燥まで導く第3工程とよりなるアルカリ蓄電池用非焼結式正極活物質の製造方法。

【請求項32】前記容器の内壁面部分には加熱手段が備えられており、前記第1工程から第3工程の間、前記加熱手段により補助的に容器内壁面を加熱することを特徴とする請求項31記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極活物質の製造方法。

【請求項33】前記水酸化コバルトの被覆層を有した水酸化ニッケル固溶体粒子は、その平均粒径が5~20 μmであり、且つ前記の被覆層はその厚みが0.2 μm以下で粒子全面を被覆しており、且つこの粒子はBET比

表面積が  $5 \sim 12 \text{ m}^2/\text{g}$  であることを特徴とする請求項 3-1 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極活物質の製造方法。

【請求項 3-4】前記第 2 工程および第 3 工程における加熱温度は、 $90 \sim 130^\circ\text{C}$  であることを特徴とする請求項 3-1 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極活物質の製造方法。

【請求項 3-5】前記アルカリ水溶液は  $\text{KOH}$  あるいは  $\text{NaOH}$  の水溶液であって、その濃度は 40 重量% より大であり、且つその滴下量は、水酸化コバルトの被覆層を有した水酸化ニッケル固溶体粒子の乾燥重量に対するアルカリ溶質の重量比率が  $4 \sim 6\%$  となる範囲であることを特徴とする請求項 3-1 記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアルカリ蓄電池に関連し、特に、水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子とコバルト酸化物導電剤とからなる、アルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質とその製造方法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】近年、アルカリ蓄電池は、携帯機器の普及に伴い高容量化が強く要望されている。特に、ニッケル-水素蓄電池は、水酸化ニッケルを主体とした活物質からなる正極と、水素吸蔵合金を主材料とした負極からなる二次電池であり、高容量で高信頼性の二次電池として急速に普及してきている。

【0003】以下、このアルカリ蓄電池用の正極について説明する。アルカリ蓄電池用の正極としては、大別して焼結式と非焼結式の二つがある。前者はパンチングメタル等の芯材とニッケル粉末とを焼結させて得た多孔度 80% 程度の多孔質ニッケル焼結基板に、硝酸ニッケル水溶液等のニッケル塩溶液を含浸し、続いて、アルカリ水溶液に含浸するなどして多孔質ニッケル焼結基板中に水酸化ニッケルを生成させて製造するものである。この正極は基板の多孔度をこれ以上大きくすることが困難であるため、充填される活物質量を増加することができず、高容量化には限界がある。

【0004】また後者の非焼結式正極としては、例えば、特開昭 50-36935 号公報に開示されたように、ニッケル金属よりなる三次元的に連続した多孔度 95% 以上の発泡多孔体基板に、水酸化ニッケル粒子を充填するものが提案され、現在高容量のアルカリ蓄電池の正極として広く用いられている。この非焼結式正極では高容量化の観点から、嵩密度が大きい球状の水酸化ニッケル粒子を充填することがなされている。また、放電特性や充電受け入れ性、寿命特性の向上のために、上記の水酸化ニッケル粒子にコバルト、カドミウム、亜鉛等の金属イオンを一部固溶させて用いるのが一般的である。

ここで発泡多孔体基板の孔部（ボア）サイズは  $200 \sim 500 \mu\text{m}$  程度であり、この孔部に粒径が数  $\mu\text{m}$  ～ 数十  $\mu\text{m}$  の球状水酸化ニッケルを充填するため、集電が保たれた基板骨格近傍の水酸化ニッケル粒子では充放電反応が円滑に進行するが、骨格から離れた水酸化ニッケル粒子の反応は十分に進まない。従って非焼結式正極では充填した水酸化ニッケル粒子の利用率を向上させるために、導電剤を用いて水酸化ニッケル粒子間を電気的に接続させている。

【0005】この導電剤としては、コバルト、ニッケル等の金属単体を用いる場合もあるが、多くの場合、水酸化コバルト、一酸化コバルトのような 2 倍のコバルト酸化物が使用される。これら 2 倍のコバルト酸化物はそれ自身は導電性を有しないものの、電池内での初期の充電において導電性を有する  $\beta$ -オキシ水酸化コバルトへと電気化学的に酸化され、これが導電ネットワークとして有効に機能すると考えられている。この導電ネットワークの存在によって、非焼結式正極では高密度に充填した活物質の利用率を大幅に高めることが可能となり、焼結式正極に比べて高容量化が図られる。

【0006】しかし上記のような構成の非焼結式正極においても、その導電ネットワークの導電性能は完全なものではなく、水酸化ニッケル粒子の利用率には上限があった。これは上記のような電池内の電気化学的な酸化反応では、2 倍のコバルト酸化物を完全に  $\beta$ -オキシ水酸化コバルトへ変化させることができないためである。例として、水酸化コバルトを導電剤に使用する場合について述べると、硫酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト等の 2 倍コバルト塩水溶液にアルカリ水溶液を加えて合成した水酸化コバルトは、その合成時の pH や温度にも依存するが、総じて高い結晶性を有し、結晶子のサイズが大きい。この水酸化コバルトは電池内で強アルカリの電解液に溶解してコバルト錯イオン ( $\text{HC}_6\text{O}_2^-$ ) を形成し、これは初期の充電で  $\beta$ -オキシ水酸化コバルトへと酸化される。しかし、この錯イオンの電解液中の生成濃度は数百  $\text{ppm}$  と極めて小さいため、正極中に添加した大部分の水酸化コバルトは同錯イオンを経由した反応ではなく、固相反応によって酸化を受ける。このとき、上記のように大きな結晶子からなる水酸化コバルトでは、酸化（水酸化コバルトから電子およびプロトンを引き抜く反応）時の反応点が少ないため、酸化が結晶内部まで十分に進行しない。従って初充電の条件等によつても異なるが、一般に結晶内部に導電性を有さない未反応の水酸化コバルトを多く残し、導電ネットワークの導電性能が不完全となって、正極利用率に限界が生じる。

【0007】さらに上記正極では、電池を過放電するかあるいは短絡状態で放置したり、長期保存、あるいは高温下で保存すると、正極容量が低下するという欠点があった。このような条件下では、正極電位が通常の放電終了状態よりも低く保たれるため、水酸化ニッケル粒子の

より深い放電（還元）と同時に、導電ネットワークを形成する $\beta$ -オキシ水酸化コバルトを含んだコバルト酸化物の還元反応も進行する。この際、上記のような導電ネットワークの導電性能の不完全さのため、基板骨格から離れた位置にある活物質は放電できずに取り残され、集電性のある基板骨格近傍部のみで集中的に還元反応が進行し、骨格近傍のコバルト酸化物は完全に2価まで還元されてコバルト錯イオンとして電解液中に溶出し、ニッケル基板骨格から離れた位置の活物質部へと拡散する。負極に水素吸蔵合金を用いたニッケル-水素蓄電池では、電池内が強い水素還元雰囲気に保たれるために上述のコバルトの還元・溶解反応は加速的に進行し、さらに溶出したコバルト錯イオンが負極側に金属コバルトとして析出する（すなわち二度と正極には戻ってこない）現象も併発する。このため、上記正極では導電ネットワークが破壊されて容量が低下する。

【0008】近年になって、以上のような正極導電ネットワークの不完全さを改善する手段が幾つか報告されている。まず、2価のコバルト酸化物の酸化度合いを高めることにより前記の不完全さを改善するアプローチとして、正極活物質中の水酸化コバルトをアルカリ水溶液と酸素（空気）との共存下で加熱し、結晶構造の乱れた2価よりも価数の大きいコバルト酸化物に酸化する手法が、特開平8-148145号公報（あるいはU.S.P. 5, 629, 111号明細書）等で開示されている。同公報中では、2.9価程度のコバルト酸化物への酸化と、それを用いた電池特性が示されている。これに類似する内容として、2.5～2.93価までのコバルト酸化物の改良が、特開平9-147905号において述べられている。

【0009】一方、前記の特開平8-148145号公報等では、上記の加熱処理を水酸化コバルトの被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子（以下、 $\text{Co(OH)}_2$ 被覆 $\text{Ni}$ 粒子という）に対して施す点も述べられている。ここで $\text{Co(OH)}_2$ 被覆 $\text{Ni}$ 粒子は、水酸化ニッケル固溶体粒子を2価のコバルト塩の水溶液中で搅拌し、アルカリを滴下しながらpHを調整して粒子表面に水酸化コバルトを析出させる方法（液相法）、あるいは水酸化ニッケル固溶体粒子に水酸化コバルト粉末を添加し、機械混合によるせん断力や衝撃力の作用を利用して粒子表面を水酸化コバルトで被覆させる方法（機械混合法）等で作製されるもので、正極中でのコバルト分散性を高める手段として古くから広く知られていた。このような $\text{Co(OH)}_2$ 被覆 $\text{Ni}$ 粒子に対し、上記の加熱処理を施した場合、コバルトの分散性が高いことと、処理時に水酸化ニッケル固溶体粒子と被覆層との界面が接合されることとの効果が相まって、使用するコバルト量の少ない状態でかなり良好な導電ネットワークをもたらす正極活物質を得ることができる。

【0010】また、上記したような正極活物質の製造方

法として、アルカリ水溶液を含んだ $\text{Co(OH)}_2$ 被覆 $\text{Ni}$ 粒子を流動造粒装置等の中で流動させるか、あるいは分散させながら加熱する方法が特開平9-73900号公報において示されている。この方法によると、処理時の粒子塊の発生を少なくできる等の利点がある。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、水酸化コバルトの酸化の進行は、周囲に存在するアルカリ成分の濃度、粒子の微妙な湿り具合や処理時の粒子自身の温度（品温）、周囲の湿度や酸素濃度等によって大きく変化し、複雑な反応パスが存在する。従って、意図した状態まで水酸化コバルトが十分に酸化されなかつたり、副生成物が生成したりするなどの現象を完全に抑えるのは極めて難しい。このため、上記した公報中におけるコバルト酸化物のコバルト平均価数は、実質上、2.9程度までに留まっていた。実際の電池内では、電池初充電時の酸化等により、コバルト価数がこれよりやや高い状態になる可能性も考えられるが、それでもこのような酸化物は、電池構成以前で価数が3.0を越えるコバルト酸化物に比べて電子伝導性が劣る。従ってこれを用いた正極の導電ネットワークは十分なものとは言い難く、改良の余地が残されていた。

【0012】本発明は以上のような課題を解決するもので、平均価数が3.0よりも十分に高い $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物を導電剤に使用することによって、さらなる正極活物質の利用率向上、電池としての耐過放電特性向上等を図ろうとするものである。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明は、六方晶、斜方晶、単斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していてその（003）面の面間隔が5.5～7.0Åであり、且つコバルトの平均価数が3.0よりも大であることによって定義される $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物と、水酸化ニッケルを主成分とした固溶体粒子とで構成されるアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質と、これを用いたアルカリ蓄電池に関するものである。さらに、本発明は、上記した正極活物質の効率的な製造方法も同時に示したものである。

【0014】本発明によると、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトの高導電性に基づく導電ネットワークを有したアルカリ蓄電池用焼結式正極を作製することができ、極めて高い利用率を達成しつつ、過放電や短絡状態での放置、長期の保存や高温下での保存後も高容量を維持することができるアルカリ蓄電池を提供することができる。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】請求項1に記載の発明は、六方晶、斜方晶、単斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していて、その（003）面の面間隔が5.5～

7. 0 Å であり、且つコバルトの平均価数が 3. 0 よりも大であることによって定義される γ-オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物と、水酸化ニッケルを主成分とした固溶体粒子とで構成されるアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質である。

【0016】ここで γ-オキシ水酸化コバルトは、2 倍の水酸化コバルトを KOH あるいは NaOH と水および空気（酸素）の共存雰囲気下で激しく酸化することで得られる高次の酸化物である。γ-オキシ水酸化コバルトは、従来の電池内の電気化学的酸化反応で得られるコバルト酸化物（β-オキシ水酸化コバルトと 2 倍のコバルト酸化物との混合状態）や、公知のアルカリ共存空気酸化で得られた 2. 9 倍程度のコバルト酸化物（結晶構造的には、ほとんど β-オキシ水酸化コバルトに等しい）よりも導電性能が優れるため、水酸化ニッケルの放電利用率を向上させる。また、γ-オキシ水酸化コバルトはこの高導電性のため、過放電や短絡保存時等でも多くの水酸化ニッケルから集電を保つことができ、前記した基板骨格近傍部での集中的な還元反応の進行を遅延させる。加えて、γ-オキシ水酸化コバルトはそれ自身が極めて高次の状態まで酸化されるとともに、アルカリ電解液中での還元電位が β-オキシ水酸化コバルト等に比べて卑であるため、2. 0 倍の状態（電解液中にコバルトが溶解しうる状態）までは容易に還元されない。以上の理由で、過放電や短絡保存時等における正極容量の劣化をより一層抑制することができる。

【0017】請求項 2 は、六方晶、斜方晶、単斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していてその (003) 面の面間隔が 5. 5 ~ 7. 0 Å であり、且つコバルト平均価数が 3. 0 よりも大であることによって定義され、さらに K<sup>+</sup> あるいは Na<sup>+</sup> を結晶内に含有した γ-オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物と、水酸化ニッケルを主成分とした固溶体粒子とで構成されるアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質である。

【0018】請求項 3 は、γ-オキシ水酸化コバルトが、コバルト原子に対して 20 ~ 33 mol 1% の K<sup>+</sup> を結晶内部に含有することを特徴とし、請求項 4 は、γ-オキシ水酸化コバルトが、コバルト原子に対して 20 ~ 33 mol 1% の Na<sup>+</sup> を結晶内部に含有することを特徴とする。γ-オキシ水酸化コバルトには K<sup>+</sup> を含有するタイプと、Na<sup>+</sup> を含有するタイプの 2 種（いずれも骨格となる結晶構造は等しい）があり、理想構造式からは M/C<sub>o</sub>（ここで、M は K または Na のいずれか）のモル比率は 33% と推測される。ただし、理想構造に相当する酸化物はめったに得られないことから、実質上、上記程度の範囲を持つ。

【0019】請求項 5 は、γ-オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物の量が、水酸化ニッケルを主成分とした固溶体粒子の量に対して 2 ~ 10 重量

% であることを特徴とする。高次酸化物の量がこれよりも過小であると固溶体粒子からの集電をうまく保てないし、過大であると相対的に水酸化ニッケル量が減ることとなって高エネルギー密度の正極を作製することができない。ゆえに、高次コバルト酸化物の量は前記の範囲にあるのが好ましい。

【0020】請求項 6 は、コバルト酸化物からなる被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子であって、その被覆層のコバルト酸化物は、六方晶、斜方晶、単斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していてその (003) 面の面間隔が 5. 5 ~ 7. 0 Å であり、且つコバルト平均価数が 3. 0 よりも大であることによって定義される γ-オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物であることを特徴とする。

【0021】請求項 7 は、コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子は平均粒径が 5 ~ 20 μm であり、被覆層はその厚みが 0. 2 μm 以下で粒子全面を被覆していることを特徴とする請求項 6 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質である。固溶体粒子の平均粒径が上記の範囲内になれば、嵩密度の低下等の理由により高エネルギー密度の正極を与えることができない。また、被覆層の厚みが 0. 2 μm を越えると活物質全体に占めるコバルト酸化物の量が多すぎて相対的に水酸化ニッケル量が減ることとなり、やはり高エネルギー密度の正極を与えることができない。平均粒径および被覆層の厚みが前記の範囲内にあって、なおかつ水酸化ニッケルからの集電能力を最大とするため、被覆層が粒子全面を完全に被覆したものが、活物質粒子として最も好ましい。

【0022】請求項 8 は、コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子であって、その被覆層のコバルト酸化物は、六方晶、斜方晶、単斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していてその (003) 面の面間隔が 5. 5 ~ 7. 0 であり、且つコバルト平均価数が 3. 0 よりも大であることによって定義され、さらに K<sup>+</sup> あるいは Na<sup>+</sup> を結晶内に含有した γ-オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物であることを特徴とする。

【0023】請求項 9 は、コバルト酸化物からなる被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子は、その平均粒径が 5 ~ 20 μm であり、被覆層は厚み 0. 2 μm 以下で粒子全面を被覆していることを特徴とする請求項 8 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質である。請求項 10 は、コバルト酸化物が、コバルト原子に対して 20 ~ 33 mol 1% の K<sup>+</sup> を結晶内部に含有することを特徴とする請求項 8 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質であり、請求項 11 は、コバルト酸化物が、コバルト原子に対して 20 ~ 33 mol 1% の Na<sup>+</sup> を結晶内部に含有することを特徴とする請求項 8 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質である。

【0024】請求項12は、コバルト酸化物からなる被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子であって、拡散反射法を用いた測色における可視全域（波長400～700nm）の分光反射率が3.5%以上で、さらに波長450nm近傍（藍色）に分光反射率4.0%以上の極大値を持ち、且つ被覆層のコバルト平均価数が3.0よりも大であることを特徴とする。ここで活物質粒子の色は、被覆層を形成するコバルト酸化物の電子状態と密接に関連しており、上記のような色を呈するコバルト酸化物は極めて電子伝導性が高い。これは上記の色が、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトに特有な3.0価よりも高次な電子状態（4価のコバルト種の存在）を反映しているためである。

【0025】請求項13は、コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子は平均粒径が5～20 $\mu$ mであり、被覆層はその厚みが0.2 $\mu$ m以下で粒子全面を被覆していることを特徴とする請求項12記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質である。請求項14は、コバルト酸化物が、コバルト原子に対して20～33mol 1%のK<sup>+</sup>を結晶内部に含有することを特徴とする請求項12記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質であり、請求項15は、コバルト酸化物が、コバルト原子に対して20～33mol 1%のNa<sup>+</sup>を結晶内部に含有することを特徴とする請求項12記載のアルカリ蓄電池用非焼結式正極の活物質である。

【0026】請求項16は、六方晶、斜方晶、単斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していてその（003）面の面間隔が5.5～7.0 $\text{\AA}$ であり、且つコバルトの平均価数が3.0よりも大であることによって定義される $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物と、水酸化ニッケルを主成分とした固溶体粒子とで構成された活物質を備える非焼結式正極と、負極と、セパレータと、アルカリ電解液よりなるアルカリ蓄電池である。

【0027】請求項17は、六方晶、斜方晶、単斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していてその（003）面の面間隔が5.5～7.0 $\text{\AA}$ であり、且つコバルトの平均価数が3.0よりも大であることによって定義され、さらにK<sup>+</sup>あるいはNa<sup>+</sup>を結晶内に含有した $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物と、水酸化ニッケルを主成分とした固溶体粒子とで構成された活物質を備える非焼結式正極と、負極と、セパレータと、アルカリ電解液よりなるアルカリ蓄電池である。

【0028】請求項18は、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトが、コバルト原子に対して20～33mol 1%のK<sup>+</sup>を結晶内部に含有することを特徴とする請求項17記載のアルカリ蓄電池であり、請求項19は、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトが、コバルト原子に対して20～33mol 1%のNa<sup>+</sup>を結晶内部に含有することを特徴とする請求

項17記載のアルカリ蓄電池である。

【0029】また、請求項20は、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物の量が、水酸化ニッケルを主成分とした固溶体粒子の量に対して2～10重量%であることを特徴とする請求項17記載のアルカリ蓄電池である。請求項21は、アルカリ蓄電池であって、六方晶、斜方晶、単斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していてその（003）面の面間隔が5.5～7.0 $\text{\AA}$ であり、且つコバルト平均価数が3.0よりも大であることによって定義される $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物で被覆された水酸化ニッケル固溶体粒子を主体とした非焼結式正極と、負極と、セパレータと、アルカリ電解液よりなる。

【0030】請求項22は、コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子は平均粒径が5～20 $\mu$ mであり、前記被覆層はその厚みが0.2 $\mu$ m以下で粒子全面を被覆していることを特徴とする請求項21記載のアルカリ蓄電池である。請求項23は、アルカリ蓄電池であって、六方晶、斜方晶、単斜晶のいずれかの結晶系に属し、層状構造を有していてその（003）面の面間隔が5.5～7.0 $\text{\AA}$ であり、且つコバルト平均価数が3.0よりも大であることによって定義され、さらにK<sup>+</sup>あるいはNa<sup>+</sup>を結晶内に含有した $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトを主成分とした高次コバルト酸化物で被覆された水酸化ニッケル固溶体粒子を主体とした非焼結式正極と、負極と、セパレータと、アルカリ電解液よりなるものである。

【0031】請求項24は、コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子は平均粒径が5～20 $\mu$ mであり、その被覆層の厚みは0.2 $\mu$ m以下で粒子全面を被覆していることを特徴とする請求項23記載のアルカリ蓄電池である。請求項25は、コバルト酸化物が、コバルト原子に対して20～33mol 1%のK<sup>+</sup>を結晶内部に含有することを特徴とする請求項23記載のアルカリ蓄電池であり、請求項26は、コバルト酸化物が、コバルト原子に対して20～33mol 1%のNa<sup>+</sup>を結晶内部に含有することを特徴とする請求項23記載のアルカリ蓄電池である。

【0032】請求項27は、拡散反射法を用いた測色における可視全域（波長400～700nm）の分光反射率が3.5%以上で、波長450nm近傍（藍色）に分光反射率4.0%以上の極大値を持ち、且つコバルト平均価数が3.0よりも大であるコバルト酸化物で被覆された水酸化ニッケル固溶体粒子を主体とした非焼結式正極と、負極と、セパレータと、アルカリ電解液よりなるアルカリ蓄電池である。

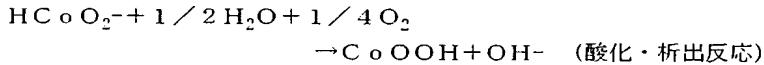
【0033】請求項28は、コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子は平均粒径が5～20 $\mu$ mであり、前記被覆層はその厚さが0.2 $\mu$ m以下で

粒子全面を被覆していることを特徴とする請求項27記載のアルカリ蓄電池である。請求項29は、コバルト酸化物が、コバルト原子に対して20～33mol%のK<sup>+</sup>を結晶内部に含有することを特徴とする請求項27記載のアルカリ蓄電池であり、請求項30は、コバルト酸化物が、コバルト原子に対して20～33mol%のNa<sup>+</sup>を結晶内部に含有することを特徴とする請求項27記載のアルカリ蓄電池である。

【0034】請求項31は、アルカリ蓄電池用非焼結式正極活物質の製造方法であって、マイクロ波加熱手段および混合攪拌手段を備えた容器内で、水酸化コバルトの被覆層を有した水酸化ニッケル固体粒子(Co(OH)<sub>2</sub>被覆Ni粒子)を混合しながら、これにアルカリ水溶液を滴下して粒子表面がアルカリ水溶液で濡れた湿潤粒子にする第1工程と、この容器内を気密にしてマイクロ波照射を主として加熱を行いながら混合を続け、前



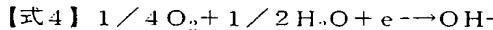
【0037】



2つ目のプロセスは、水酸化コバルトがアルカリと酸素が共存する雰囲気で水を生成しながら(式3)のように固相反応的に(つまり溶解を伴わずに)酸化して高次のコバルト酸化物になる。(式4)はこの雰囲気での酸素

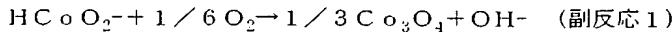


【0039】

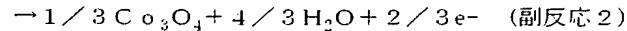
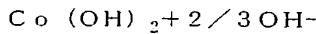


なお、上記の式中では簡略のために生成物をCoOOH(形式上は3.0価)として表記したが、反応をうまく制御することによって、3.0価より高次のγ-オキシ水酸化コバルトにまで酸化することができる。この場合、反応の概要是変わらないが、反応式は上記よりもやや複雑となる。

【0040】以上の2つのプロセスについて詳しく考察すると、まず1つ目のプロセスの進行は、水酸化コバルトのアルカリ水溶液への溶解性(式1)に依存する。しかし、例えば濃度30重量%のKOH水溶液で60°C程度においてもこの溶解度は数百ppmにすぎず、溶解速



2つ目のプロセスであるが、アルカリ共存下で水酸化コバルトを加熱すると(式3)の機構により高次のコバルト酸化物が生成する。このとき酸素共存下では(式4)の反応が同時に起こり、(式3)の反応は連続的に進行するわけである。この反応を円滑に進めるためには、反応系を高温にすること、OH<sup>-</sup>濃度を高くすること(式3)、O<sub>2</sub>濃度を高くすること(式4)、および生成した水を反応系より適度に除去することがポイントにな



以上のように何れのプロセスについて考えても、処理時

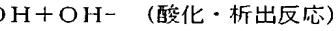
記湿潤粒子を所定温度まで昇温する第2工程と、所定温度に達した後に気密を解いて容器内に空気を流入させ、粒子温度が一定となるよう前記マイクロ波出力を制御しながら混合を続けて、前記湿潤粒子を完全乾燥まで導く第3工程とよりなる。

【0035】ここで、Co(OH)<sub>2</sub>被覆Ni粒子をアルカリ水溶液の共存雰囲気で酸化する場合、被覆層を形成する水酸化コバルトの反応機構として、次の2つのプロセスが考えられる。1つ目のプロセスは、粒子被覆層表面に存在するアルカリ水溶液中に水酸化コバルトが(式1)の反応によりコバルト錯イオン(HCoO<sub>2</sub><sup>-</sup>)として溶解し、これが酸素に触れることで(式2)の反応により酸化され、高次のコバルト酸化物として粒子上に析出する。

【0036】

【式1】

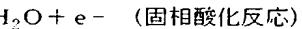
【式2】



の消費を示す。

【0038】

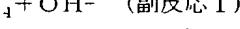
【式3】



度もさほど大きくない。従って反応速度を高めるために雰囲気を高温にする必要がある。しかしながらここで高温にした際、周囲の湿度が低すぎる等の理由で液が蒸発して乾燥枯渢すると、(式1)の錯イオンの生成が不能となり、反応が停止する。一方、(式2)の酸化反応では、生じたコバルト錯イオンが十分に酸素(空気)に触れることが重要で、周囲酸素が欠乏するような環境で高温になると、次の(式5)の副反応により、導電性の乏しいCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Co価数:2.67)が生成してしまう。

【0041】

【式5】



る。ここで水の除去が過剰になる(つまり乾燥させすぎると、アルカリ種からのOH<sup>-</sup>イオンの生成が不能となるため(式3)の反応が停止する。また逆に、水の除去が不十分になると、水酸化コバルト近傍のO<sub>2</sub>濃度が相対的に下がるために(式4)が十分に進まず、結果として(式3)の代わりに(式6)の副反応が起こる。

【0042】

【式6】

における水と酸素(空気)の状態が重要な働きをするこ

とは明らかである。この観点からして、 $\text{Co(OH)}_2$ 被覆 $\text{Ni}$ 粒子のアルカリ共存雰囲気での酸化を最も効率的に進行させるには、適量のアルカリ水溶液を表面に持つことでファニキュラ（化学工学上の分類で、粒子表面に液が十分に存在しており且つ通気性を有した湿潤状態）となった粒子に対して、高温下で水と酸素の量をうまく制御しながら処理を施さなければならない。

【0043】そこで、請求項31記載の発明においては、まず第1工程で、 $\text{Co(OH)}_2$ 被覆 $\text{Ni}$ 粒子を混合しながらアルカリ水溶液を滴下することによって、均一なファニキュラ状態の湿潤粒子にすることができる。続く第2・第3工程におけるマイクロ波加熱は、湿潤粒子へのマイクロ波照射によって誘電体（この場合はアルカリ水溶液）に分子レベルで振動を与え、分子の衝突・摩擦熱によって加熱する手法である。第2工程においては、気密雰囲気下で混合しながらマイクロ波加熱を行うことにより、加熱むらをほとんど生じることなく湿潤粒子を迅速に所定温度まで昇温することができる。続く第3工程における気密を解いた空気の送り込みは、水酸化コバルトの酸化反応で生成した過剰の水を効率よく系外に排出するとともに、必要十分な量の酸素を反応系に供給することを目的としている。この際、過剰の水の蒸発により蒸発潜熱が奪われることとなるが、粒子温度をモニターしながらマイクロ波加熱によって熱を捕い、系内の温度を所定範囲内に保つ。酸化の進行の際の加熱手段としてマイクロ波照射を使用すると、粒子の加熱はアルカリ水溶液で濡れている粒子表面のコバルト被覆層部分より起こるため、他の加熱手段に比べて被覆層部分の酸化効率が高くなり、被覆層のコバルトは3.0倍を超える状態まで完全に酸化される。また、湿潤粒子を完全乾燥まで導くのは、同酸化反応の終点が容易には識別できず、粒子表面に水が存在している間は酸化がさらに進む可能性があるためである。粒子を完全乾燥まで導くと、処理は完結していると言える。

【0044】請求項32では、前記容器の内壁面部分に加熱手段が備えられており、第1工程から第3工程の間、前記加熱手段により補助的に容器内壁面を加熱することを特徴としている。このような加熱は、蒸発した水もしくはアルカリミストが容器内壁面で結露して粒子が付着したり、あるいは粒子が凝集、固化したりするのを防ぐ上で、極めて有効である。

【0045】請求項33は、前記 $\text{Co(OH)}_2$ 被覆 $\text{Ni}$ 粒子を規定したもので、その平均粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、且つ被覆層はその厚みが $0.2 \mu\text{m}$ 以下で粒子全面を被覆しており、且つ前記粒子はBET比表面積が $5 \sim 12 \text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする。平均粒径が上記範囲内にないと粒子嵩密度の低下等の理由により、高エネルギー密度の正極を与えることができない。被覆層の厚みについてもこれが過大となると、正極容量を決定する水酸化ニッケルの量が相対的に減ることとなり、

やはり高エネルギー密度の正極を与えることができなくなる。また水酸化ニッケル母粒子からの集電を行いやすくするため、被覆層は粒子全面を被覆した状態が最も好ましい。さらに、BET比表面積についてはこれが過大あるいは過小となると粒子の濡れ性が大きく変化するため、処理に際して所定のアルカリ水溶液によって粒子をファニキュラ状態に到らすことが困難となる。この観点から $\text{Co(OH)}_2$ 被覆 $\text{Ni}$ 粒子のBET比表面積は上記した範囲内のものが最も好ましい。

【0046】請求項34は、前記第2工程および第3工程における加熱温度が、 $90 \sim 130^\circ\text{C}$ であることを特徴とする。酸化反応の速度は温度によって大きく影響を受けるが、設定温度が $90^\circ\text{C}$ 未満であると酸化の進行が遅く、1バッチあたりに数時間もの時間を要することとなる。また同時に、容器内壁での粒子の付着等も生じやすいことから、好ましくない。一方、 $130^\circ\text{C}$ を超える温度では反応が激しく起こりすぎて、被覆層内部の水酸化ニッケルに損傷を与える。以上の観点より、加熱設定温度は $90 \sim 130^\circ\text{C}$ とするのが好ましい。

【0047】請求項35は、前記アルカリ水溶液は $\text{KOH}$ あるいは $\text{NaOH}$ の水溶液であって、その濃度は40重量%より大であり、且つその滴下量は、 $\text{Co(OH)}_2$ 被覆 $\text{Ni}$ 粒子の乾燥重量に対するアルカリ溶質の重量比率が $4 \sim 6\%$ となる範囲であることを特徴とする。本発明で用いる酸化反応はアルカリ水溶液の沸点近くで起こるため、アルカリ水溶液中の水の蒸発速度は大きい。しかしながら本発明の酸化反応の1つ目のプロセスとしては、水酸化コバルトがアルカリ水溶液に溶解してコバルト錯イオンが生成し、さらにこの錯イオンが酸素と反応して高次コバルト酸化物になるものである。従って、処理に際しては、ある程度の量のアルカリ水溶液が高温下で粒子表面に存在していなければならない。換言すると、高温（請求項34に記した処理温度の範囲）であっても、アルカリ水溶液の蒸発が早いと反応を十分に進めることができない。この観点より、アルカリ水溶液の濃度が高いほど沸点が上昇して蒸発速度が遅くなるため、処理に適すると言える。また、2つ目の酸化プロセスを考えた場合にも、（式3）より $\text{OH}^-$ 濃度が高い方が酸化はよく進むため、やはりアルカリ水溶液の濃度は高い方が良い。以上より、使用するアルカリ水溶液の濃度は40重量%より大のものが適する。

【0048】またアルカリ水溶液の滴下量を上記の範囲にすることは、上記の量が湿潤粒子を適度なファニキュラ状態に到らせるのに最も適しており、なおかつ粒子の凝集（これは、アルカリ溶質が処理中に空気中の二酸化炭素と反応して炭酸塩となり、これが粒子の乾燥過程でバインダーとして働くために起こる。）を最小限に抑えることができるためである。アルカリ水溶液の滴下量がこれよりも過小となると酸化反応が不完全で未反応分を残すこととなり、一方過大であると粒子の凝集が激しくな

って円滑に処理を行うことができない。

【0049】

【実施例】以下に本発明の具体例について、実験結果に基づいて詳しく説明する。

(実施例1)

1. 高次コバルト酸化物の作製

水酸化ナトリウム水溶液中に、1 mol/1の硫酸コバルト水溶液を徐々に加え、35°Cで水溶液のpHが1.2を維持するように調整しながら攪拌して水酸化コバルトを析出させた。これを水洗した後、真空乾燥させて水酸化コバルト標準試料とした。この水酸化コバルト標準試料がβ-型の結晶構造 (JCPDS無機物質ファイルの番号: 30-443) を有することをX線回折測定で、同試料が約0.2 μm程度の大きさの六角板状粒子であることを走査電子顕微鏡(SEM)観察で、さらに同試料の比表面積が2.5 m<sup>2</sup>/gであることをBET法によりそれぞれ確認した。

【0050】次に、乾燥雰囲気下(ドライボックス中)で粒状の高純度水酸化カリウム試薬を粉碎し、上記水酸化コバルト標準試料に対して十分な量を混合した。その後、混合試料をドライボックス外に取り出して110°Cの加熱容器に入れ、空気を送り込んだ。この過程で混合試料は水酸化カリウムの潮解性のため、空気中の水分を少量含んだアニキュラ状となり、これに伴って酸化が進行する。こうして加熱容器内で試料を12時間保持して、酸化反応を完結させた。その後試料を取り出し、十分に水洗した後、80°Cで3時間かけて乾燥させ、本発明の高次コバルト酸化物yを得た。また、水酸化カリウム試薬の代わりに粒状の高純度水酸化ナトリウム試薬を用いること以外はすべて上記と同じ処理をして、本発明の高次コバルト酸化物yを作製した。

【0051】2. 正極の作製

正極の母粒子となる水酸化ニッケル固溶体粒子は、周知の以下の手法を用いて合成した。すなわち、硫酸ニッケルを主成分とし、硫酸コバルト及び硫酸亜鉛を所定量だけ含有させた水溶液に、アンモニア水で溶液pHを調整しながら水酸化ナトリウム水溶液を徐々に滴下し、球状の水酸化ニッケル固溶体粒子を析出させる方法を用いた。ここで析出した水酸化ニッケル固溶体粒子を水洗、乾燥して正極母粒子とした。なお、この水酸化ニッケル固溶体粒子の嵩密度は約2.0 g/cc、平均粒径は1.0 μmであった。

【0052】次に、こうして得られた水酸化ニッケル固溶体粒子の100重量部に、前記高次コバルト酸化物xの7.0重量部と適量の純水とを加えて混合分散させ、活物質スラリとした。この活物質スラリを多孔度9.5

%、厚み1.3 mmの発泡ニッケル多孔体基板に充填し、80°Cの乾燥機内で乾燥させた。その後ロールプレスを用いて厚みが0.7 mmとなるように圧延した。そして、これを所定の大きさに切断加工し、高次コバルト酸化物yに対応するニッケル正極とした。

【0053】高次コバルト酸化物yについても上記と同様に処理して、対応するニッケル正極を作製した。さらに、水酸化ニッケル固溶体粒子の100重量部に、前記水酸化コバルト標準試料の7.0重量部と純水とを加えて混合分散させて活物質スラリとし、以降の手順は前述と同様にして比較用ニッケル正極を作製した。

3. 電池の作製と正極の評価

上記で作製した3種のニッケル正極について、水素吸蔵合金を主体とした負極、親水化処理を施したポリプロピレン繊維不織布からなるセパレータ、7~8Nの水酸化カリウムを主成分とした電解液を用い、公知の方法により、4/5 Aサイズで公称容量1600 mAhのニッケル-水素蓄電池を各々作製した。それぞれの電池について、次の①、②に記す方法で試験を行い、各ニッケル正極の利用率および短絡保存後の容量回復率を評価した。

【0054】①利用率

上記3種の各電池を充電レート0.1 C mAで1.5時間充電し、放電レート0.2 C mAで電池電圧が1.0Vになるまで放電させるサイクルを5サイクル繰り返し、5サイクル目の容量を測定した。こうして測定した電池容量を、正極の理論容量(正極中に充填した水酸化ニッケルの重量に水酸化ニッケルが1電子反応するとしたときの電気容量2.89 mAh/gを乗じた値)で割り算することにより、各ニッケル正極の利用率を算出した。

【0055】②短絡保存後の容量回復率

①の評価が終了した電池について、まず充電レート1 C mAで1.2時間充電し、放電レート1 C mAで電池電圧が1.0Vになるまで放電させるサイクルを5サイクル繰り返し、5サイクル目の容量を測定した。続いてこの電池を1Ωの電気抵抗で短絡させ、45°Cの雰囲気下で2週間保存した。保存後の電池について、再び充電レート1 C mAで1.2時間充電し、放電レート1 C mAで電池電圧が1.0Vになるまで放電させるサイクルを5サイクル繰り返し、5サイクル目の容量を測定した。以上の測定結果から、短絡保存後の電池容量の値を短絡保存前の電池容量で割り算することにより、各ニッケル正極における短絡保存後の容量回復率を算出した。

【0056】それぞれの電池の評価結果を、正極添加剤の種類別に区分して(表1)に示す。

【0057】

【表1】

正極添加剤の種類	利用率[%]	短縮保存後の容量回復率[%]
コバルト酸化物 x	99.2	98.8
コバルト酸化物 y	99.4	98.6
水酸化コバルト	81.8	75.5

【0058】これより明らかなように、本発明の高次コバルト酸化物 x, y を用いた正極は、水酸化コバルト標準試料を用いた比較用正極に比べて、格段に高い利用率および容量回復率を示した。そこで、これらの原因を明らかとするために、上記の高次コバルト酸化物 x, y について詳細に解析を行った。

#### 4. 高次コバルト酸化物の解析

##### 4. 1. 高次コバルト酸化物 x

###### 4. 1. 1. 結晶構造、値数、組成の解析

本発明の高次コバルト酸化物 x の X 線回折図を図 1 に示す。ここで X 線源には Cu の K $\alpha$  線を使用した。図中に印をつけたように、回折角  $2\theta$  が  $10^\circ$  より  $70^\circ$  までの区間に 12 本のピークが確認できる。そこで、これらのピーク位置に対応する化合物の定性分析を JCPDS 無機物質ファイルからの検索により実施した。この結果、コバルトの酸化物として登録されているものの中に該当するものは存在しないが、ニッケルの高次酸化物としてよく知られている  $\gamma$ -オキシ水酸化ニッケル（ファイル番号：6-75）の回折パターンにかなりよく一致することがわかった。ここで  $\gamma$ -オキシ水酸化ニッケルは、文献（よく知られたもので、P. Oliwa らの J. Power Sources, 8 (1982) 229-255. 等）によると、疑似的（幾何構造的）にはほぼ六方晶系に属し、層状構造を有するもので、 $\beta$ -型の水酸化物に比べて c 軸方向に格子が伸長しており、さらにニッケルの値数が 3.0 よりも高次に達している酸化物である。また、この  $\gamma$ -オキシ水酸化ニッケルはアルカリカチオンを結晶内に含有することもよく知られている。

【0059】そこで統いて、高次コバルト酸化物 x のコバルト平均値数を以下の要領で評価した。まず、所定量の高次コバルト酸化物 x と硫酸第一鉄アンモニウム：FeSO<sub>4</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を混合し、これを濃塩酸に溶解させた。この過程で、2 値より大きい値数の Co イオンは Fe<sub>2+</sub> イオンを Fe<sub>3+</sub> イオンへと酸化し、自身は Co<sub>2+</sub> へと還元される。次に、得られた水溶液中の Co<sub>2+</sub> の全量を ICP 発光分析により定量し（定量値 1）、一方で、先に生じた Fe<sub>3+</sub> 量を過マンガン酸カリウム水溶液を用いた酸化還元滴定によって求めた（定量値 2）。

両者の値から、高次コバルト酸化物 x のコバルト平均値数を、 $2.0 + (\text{定量値 2}) / (\text{定量値 1})$  となる計算で求めると、その値は 3.42 値であった。

【0060】また、上とは別に高次コバルト酸化物 x を濃塩酸に溶解させ、得られた水溶液についての ICP 発光分析を実施し、同酸化物内には K<sup>+</sup> が存在し、その含有量はコバルト原子のモル量を 100 とした場合、約 2.8 に相当することを確認した。以上の解析結果は、高次コバルト酸化物 x が、ニッケルの場合と同様の命名に従うならば、いわば「 $\gamma$ -型」の酸化物に相当するものであることを強く示唆する。コバルトとニッケルは原子番号が 1 しか異ならず、イオン半径も類似しており、さらに 2 値の水酸化物は同じ結晶構造を有するなど、両者は結晶学的に極めて類似した挙動を示す。そこで、本発明者らはコバルト酸化物においてもニッケル酸化物と同じく  $\gamma$ -型の高次酸化物の結晶構造が存在すると解釈し、高次コバルト酸化物 x を「 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルト」と定義した。この  $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトについて、六方晶系の層状構造（c 軸方向から見たコバルト層の配列は ABC の繰り返し構造）を仮定し、X 線回折図として図 1 に示した 12 本のピークのうち、強度が大きくほぼ正確に回折角が読みとられた 6 つの面 (h k l) について、面間隔とその指指数づけをまとめると（表 2）の通りとなる。

#### 【0061】

##### 【表 2】

h k l	d <sub>obs</sub> (Å)	I/I <sub>100</sub> obs
0 0 3	6.85	100
0 0 6	3.42	35
1 0 1	2.43	20
1 0 2	2.39	25
1 0 5	2.10	22
1 1 0	1.42	13

【0062】4. 1. 2. 過去の文献の調査とそれに対する考察

(表2)に記した構造は、P. Bensonらがコバルト電極に関する研究としてElectrochim. Acta, 9 (1964) 275-280. 中に示した“anodic CoOOH (1)”なる生成物に極めて類似している。彼らは同文献中で、“anodic CoOOH (1)”を含めて、面間隔6.8 Å付近に強いX線回折ピークを与えるコバルト酸化物を“ $\beta$ -CoOOH”と定義し、水酸化コバルトを空気酸化すること等で得られる導電性の乏しい酸化物“CoHO<sub>2</sub>”と区別することを提案した。ここで、“CoHO<sub>2</sub>”なる酸化物は六方-菱面晶構造を有し、六方晶の単位格子をとった場合のc軸長は13.13 Åで、c軸方向の面間隔はその1/3の4.38 Åとなる。しかし、現在水酸化ニッケルとその酸化物に関して広く受け入れられているH. Bodeらの分類(Electrochim. Acta, 11 (1966) 1079-1087.)に習い、整合性のある形でコバルトの分類を行なならば、c軸方向への格子の伸長が認められる先記の“anodic CoOOH (1)”や(表2)に記した高次コバルト酸化物xは、“ $\gamma$ -CoOOH”( $\gamma$ -オキシ水酸化コバルト)と命名するべきである。

【0063】アルカリ蓄電池用非焼結式正極のコバルト添加剤の研究として、押谷らは湯浅時報, 65 (1988) 28-40.において、水酸化ニッケルにおけるH. Bodeらの分類と同様に、2価の水酸化コバルトにはc軸方向の面間隔が伸長している「 $\alpha$ -型」と伸長していない「 $\beta$ -型」が存在することを示した。そして、正極中に添加したこれら2価のコバルト酸化物は、初充電により酸化されるとc軸方向の面間隔が4.4 Å程度の酸化物となり、これが導電性を持つために有効に機能することを報告した。前記のP. Bensonらと異なり、押谷らは上記の導電性を持つ酸化物を“ $\beta$ -CoOOH”と称したが、この命名はニッケルに関するH. Bodeらの分類と整合性があり、一般にも受け入れられている。つまり、従来の一般的な解釈としては、“ $\beta$ -CoOOH”とは $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>のc軸長(4.65 Å)と比較してc軸方向の面間隔に伸張が認められず、且つ導電性を有するオキシ水酸化コバルトを指す。そしてこの“ $\beta$ -CoOOH”は、おそらくはP. Bensonらが“CoHO<sub>2</sub>”と称した酸化物(JCPDSファイルではCoO(OH)と表記、番号: 7-169。c軸方向の面間隔は4.384 Å)と同じ結晶構造を持つものであって、且つ結晶性の低いものに相当すると考えられる。

【0064】CoO(OH)なる酸化物は、結晶子自身の電子伝導性は乏しいため、結晶性の高いもの(これが“CoHO<sub>2</sub>”と称される)はP. Bensonらの報告にあるとおり、導電性が非常に低い。しかし、作製条件を調整して結晶性を低くしてやると(つまり“ $\beta$ -CoOOH”と表記されるタイプのものにしてやると)、

結晶子自身が小さくなることと結晶子-結晶子間の界面(電子伝導面として機能)が増えることが相まって、導電性が発現する。この点に関する報告は近年幾つかあって、例えば第37回電池討論会講演要旨集, p 371 (1996)。で報告されたような結晶性の低いCoO(OH)(CoOをアルカリ電解液中で電気化学酸化して得られたもので、一部のCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を含む。)の電気化学挙動は、要するに、導電性を有する“ $\beta$ -CoOOH”的充放電挙動を示しているものと考えられる。

#### 【0065】4. 1. 3. コバルト酸化物の反応についての分類

以上に述べたコバルト酸化物(特に水酸化物)に関する分類を、H. Bodeらのダイアグラムに習ってまとめると、図2のようになる。従来のアルカリ蓄電池用非焼結式正極でよく用いられる2価コバルト酸化物、すなわち $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>,  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>, CoOの3種は、 $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>が③の反応によって、またCoOは図2中には示していないがやはり化学変化を起こすことによって、アルカリ電解液中で容易に $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>へと変化する。従って、これらは結局のところは初充電時に⑤の反応に従って酸化され、導電性を有する $\beta$ -CoOOHに変化する。但し、一般に上記の $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>の結晶子は大きいため、大部分が固相反応的に進行する⑤の充電反応においては、酸化(水酸化コバルトから電子およびプロトンを引き抜く反応)時の反応点が少なくなることとなり、結晶内部に導電性を有さない未反応の水酸化コバルトも残存する。(なお、この残存量は、初充電時の充電電流の大きさや周囲温度、さらには電解液組成といった条件に依存すると考えられる。)このように形成された $\beta$ -CoOOHを含むコバルト酸化物は、⑥の反応によって還元(放電)されうるが、通常の電池の充放電電位域ではこの還元反応は起こらない。よって、 $\beta$ -CoOOHを含むコバルト酸化物は、水酸化ニッケル粒子の充放電を円滑に進めるための導電ネットワークとして機能する。

【0066】一方、本発明における高次コバルト酸化物x(すなわち $\gamma$ -CoOOH)は、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>の強烈な酸化により得られたことから、図2中の④の反応バスにより生じたと考えられる。なお、水酸化ニッケルでは $\beta$ -NiOOHの過充電によって容易に $\gamma$ -NiOOHが生成することが知られているが、コバルトにおいてこれに対応する反応バス(図中の⑧)は、一般には起りにくくと推測される。これは、 $\beta$ -CoOOHの基本構造であるCoO(OH)結晶が、 $\beta$ -NiOOHに比べて酸素-酸素間に強い水素結合を有するため、この層間を広げてアルカリカチオンが結晶内に侵入し、コバルトがより高次な酸化状態に達するためには、非常に大きなエネルギーを要すると予想されるからである。この点はコバルトとニッケルとで異なる。

【0067】また、図2には示していないが、コバルト

酸化物とニッケル酸化物とで異なる点がさらに2つあり、1つは2価コバルト酸化物の濃アルカリ水溶液に対する溶解性、もう1つはスピネル構造 $\text{Co}_3\text{O}_4$ （四酸化三コバルト）の存在である。前者について、2価コバルト酸化物は、さほど大きな溶解度ではないが、コバルト錯イオン： $\text{HCoO}_2^-$ として濃アルカリ水溶液に溶解する。但し、この挙動が、図2中の③、④、⑤等の反応にどの程度関与しているかは判明できない。後者について、コバルト酸化物に特有の $\text{Co}_3\text{O}_4$ は熱力学的に極めて安定である。従って、図2中に示した水酸化物は高温で焼成等を行うといずれも $\text{Co}_3\text{O}_4$ に変化するし、また、④、⑤、⑦の酸化においては、条件によっては容易に価数2.67の $\text{Co}_3\text{O}_4$ が生成し、それより高次な状態への酸化の進行が妨げられる。このように、コバルト酸化物とニッケル酸化物とは、図2の如くかなり類似した分類ができる反面、微妙に異なる点も幾つかある。

【0068】次に、上記のP. Bensonらの文献中で記された実験結果を図2で説明する。まず彼らが出発物質とした合成した水酸化コバルトは、「青色」と記載されていることやそのX線回折結果（c軸方向の面間隔：8.4Å）から判断して、明らかに $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ である。そして、これをKOH水溶液中で電気化学酸化した際の“anodic  $\text{CoOOH}$  (1)”の生成は、①の反応に相当する。また、彼らが示した“anodic  $\text{CoOOH}$  (2)”は、 $\gamma\text{-CoOOH}$ に一部の $\beta\text{-CoOOH}$ および $\text{Co}_3\text{O}_4$ が混在したものに相当する。このような $\alpha\rightarrow\gamma$ の機構によっても $\gamma\text{-CoOOH}$ は生成しうる。但し、アルカリ蓄電池用非焼結式正極に $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ を添加した場合には、電池に注液してから初充電を施すまでにある程度の時間を要するので、この間に③の反応が進むこととなり、①の反応は起こりにくい。一方、彼らが水酸化コバルトをKOH水溶液中で放置することで得た“ $\text{CoHO}_2$ ”は、出発物質である $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ が③の反応によって $\beta\text{-Co(OH)}_2$ となり、続いて液中の溶存酸素により⑦の酸化が進んで生じたものである。これについても、酸化物の色の変化として記載されている観察結果：青→白→桃→茶が、それぞれ $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ の青色、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ の白～桃色、 $\text{CoHO}_2$ の茶色に対応しており、まず間違いないものと考えられる。

【0069】このように、図2に示したダイアグラムでは、従来より報告してきたコバルト酸化物（特に水酸化物）の挙動のすべてが矛盾なく説明づけられる。そして、本発明の高次コバルト酸化物 $x$ が3価よりも高次な $\gamma\text{-CoOOH}$ であり、これは従来のアルカリ蓄電池用正極中には存在しなかったものであることがわかる。

#### 4. 1. 4. 結晶構造に関する考察

図3に、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトとして予想される結晶構造の模式を示す。基本的には $\gamma$ -オキシ水酸化ニッケルと同じ結晶構造を持つものと考え、これに関する文

献を参考にした。図3で、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトは疑似的にはほぼ六方晶系に属し、層状構造を有したコバルト酸化物で、c軸方向に格子が伸長している。c軸方向から見たコバルト層の周期配列はABCの繰り返しであり、コバルト-酸素-酸素-コバルトのパッキングで見れば、ACCBAACCBの繰り返し構造となる。よって、これだけに着目すれば幾何構造的には菱面晶の単位格子をとることもできる。図3中の三角ブリズム状に配置した6つの酸素イオン（あるいは水酸化物イオン）間に生ずる空隙は、（表2）に示した面間隔の実測値と一般的な有効イオン半径： $r_{\text{Co}} = 0.68\text{ \AA}$ （3価-6配位： $0.685\text{ \AA}$ と4価-6配位： $0.67\text{ \AA}$ との代表値）、 $r_{\text{O}} = 1.25\text{ \AA}$ （ $\text{O}_2^-$ の2価-6配位： $1.26\text{ \AA}$ と $\text{OH}^-$ の2価-6配位： $1.23\text{ \AA}$ との代表値）を用いると、幾何学計算より、半径 $1.64\text{ \AA}$ 程度の球を収納しうると見積もられる。そして図中に点線の球で示したように、この空隙内はカリウムイオンによって部分的に占有される。このことは、カリウムの有効イオン半径 $r_{\text{K}} = 1.52\text{ \AA}$ （注：三角ブリズム6配位の代表値はほとんど知られていないため、一般的な八面体6配位の値で代用）が、計算で見積もられた空隙の大きさとかなり近いことからも理解される。また、水分子もこの空隙に近い大きさを持つため、さらに空隙の一部には水分子も取り込まれていることが予想される。

【0070】なお、結晶内には、図3中で点線の球で示した以外の位置にも幾何学的に等価な空隙が存在するが、カリウムイオン等が実際に占有している位置を厳密に判明することができないため、模式図として見易い範囲で空隙位置を示した。さらに、図3では歪みのない正確な六方晶の構造として模式を示したが、以上のようなカリウムイオン等の結晶内への占有に伴い、例えばa軸長が図4の左に示した状態から右の状態のように微妙に変化すると斜方晶ということになるし、c軸角度が図5左の状態から右の状態のように $90^\circ$ より僅かにずれば単斜晶ということになる。しかしながら、この点の厳密な判明についても極めて困難である。

#### 【0071】4. 1. 5. 電気化学挙動の解析

次に、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトの電気化学挙動を把握するため、リード線を溶接した $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の発泡ニッケル多孔体基板に高次コバルト酸化物 $x$ を充填・プレスして試験電極とし、以下の条件でサイクリックボルタメトリー(CV)の測定を行った。

【0072】電解液：濃度31重量%のKOH水溶液に、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を $40\text{ g} / 1$ の比率で添加したもの（ $20^\circ\text{C}$ での比重 $1.31\text{ g} / 1$ ）

対極：水素吸蔵合金負極（あらかじめ別の水酸化ニッケル電極と組み合わせて充放電させ、十分に活性化したもの）

参照極： $\text{Hg} / \text{HgO}$

掃引条件：浸漬電位から $+500\text{ mV}$ まで掃引した後、

+700 mV (酸化側) ~ -700 mV (還元側) の間で実施。掃引速度 1 mV/秒

周囲温度: 20 °C

結果を図6に示す。a, b と符号を記したように、大きな充放電ピークが観察される。このことは同酸化物が高い導電性を持つことを示す。なお、+600 mV付近よりも貴な電位領域における鋭い酸化電流は、試験電極上の酸素発生に伴うものである。前記したダイアグラムから考えて、図6中の還元電流ピーク a は  $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトから  $\alpha$ -水酸化コバルトへの還元 (放電) に、酸化電流ピーク b はその逆の酸化 (充電) に対応する。この  $\gamma/\alpha$  システムにおける充放電の電位は、従来の  $\beta/\beta$  のシステムに比べて 50 ~ 100 mV程度、卑な方向へ移行する。これは  $\gamma$ -オキシ水酸化ニッケルについてよく知られているのと同じ現象と考えられる。

#### 【0073】4. 2. 高次コバルト酸化物 y

##### 4. 2. 1. 結晶構造、価数、組成、電気化学挙動の解析

本発明の高次コバルト酸化物 y の X 線回折図を図7に示す。印をつけたように回折角  $2\theta$  が 10° より 70° までの区間で、少なくとも 9 本のピークが確認できる。そこで、これらのピーク位置に対応する化合物の定性分析を J C P D S 無機物質ファイルにより行うと、 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  (ファイル番号 30-1181) の回折パターンにかなりよく一致した。この  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  は、C. Fouassier らが J. Solid State Chem., 6 (1973) 532-537. において示した化合物で、層状構造を有する疑似六方晶 (厳密には斜方晶) に属するもので、彼らがコバルト-酸素層の配列まで考慮して提示した  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  の結晶構造: コバルト-酸素-酸素-コバルトの配列が ACCBAA/CB は、図3に示したものと同じである。したがって高次コバルト酸化物 y も、基本構造としては図3の構造を有する。

【0074】次に、4. 1. 1. に示したのと同じ方法により、高次コバルト酸化物 y の平均価数と、含有されるアルカリ金属イオン (この場合は  $\text{Na}^+$ ) の量を測定した。この結果、同酸化物のコバルト平均価数は 3.3 9 価で、コバルト原子のモル量を 100 とした場合のアルカリ金属イオンの含有量は約 31 に相当することがわかった。これらの値より判断すると、高次コバルト酸化物 y は前記の  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  ではない。これは、前記の  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  が四酸化三コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) と過酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) との焼成によって得たものであるのに対し、高次コバルト酸化物 y が  $\beta$ -水酸化コバルトを出発材料とする全く別の方法で得たものである点からも理解できる。そして、高次コバルト酸化物 y の平均価数やアルカリ金属イオン含有量は、4. 1. 1. で示した高次コバルト酸化物 x についての値にかなり近い。

【0075】さらに、高次コバルト酸化物 y の電気化学挙動を把握するため、4. 1. 5. に示したのと同じ条件でサイクリックポルタントリー (CV) による解析を行った。この結果は、図8に示す通りであり、これは図6に示した高次コバルト酸化物 x とほとんど同じ充放電挙動である。このような実験結果は、高次コバルト酸化物 y が高次コバルト酸化物 x と同様に高導電性を有することを表している。また同時に、高次コバルト酸化物 y とアルカリ電解液との間でプロトンの授受が可逆的に起こることを表しており、高次コバルト酸化物 y 中にプロトンが存在することを示している。この観点からすれば、高次コバルト酸化物 y は「オキシ水酸化コバルト」の一種である。

【0076】以上の解析結果は、高次コバルト酸化物 y が、高次コバルト酸化物 x と比較して c 軸方向の層間距離が少し異なる点を除けば、ほぼ同じ結晶構造・物性・電気化学挙動を有することを強く裏付けている。つまり、高次コバルト酸化物 y もまた「 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルト」と称するにふさわしい。そこで本発明者らは、高次酸化物 y も  $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトの一種であると捉え、これを「 $\text{Na}$  型  $\gamma$ -オキシ水酸化コバルト」と定義した。この  $\text{Na}$  型  $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトについて、図3と同じ層状構造を仮定し、X 線回折図として図7に示した 9 本のピークのうち、比較的強度が大きくほぼ正確に回折角が読みとられた 6 つの面について、(表2) 同様に面間隔とその指指数 (六方晶とした場合のもの) をまとめると (表3) の通りとなる。

#### 【0077】

##### 【表3】

h	k	l	d <sub>obs</sub> (Å)	I/I <sub>100</sub> obs
0	0	3	5.57	100
0	0	6	2.78	10
1	0	1	2.42	19
1	0	2	2.35	32
1	0	5	1.97	20
1	1	0	1.41	13

#### 【0078】4. 2. 2. 結晶構造に関する考察

次に、 $\text{Na}$  型  $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトの結晶構造について考察する。すでに 4. 1. 4. において、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトは疑似的にはほぼ六方晶系に属し、層状構造を有するコバルト酸化物で、c 軸方向に格子が伸長していることや、この場合の c 軸方向から見たコバルト-酸素-酸素-コバルトのパッキングが、ACCBAA/CB の繰り返しであること等を、図3により説明した。そこで、 $\text{Na}$  型  $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトについ

て、三角プリズム状に配置した6つの酸素イオン（あるいは水酸化物イオン）間に生ずる空隙の半径を、（表3）に示した面間隔や4.1.4.中で用いた有効イオン半径に基づき幾何学計算で見積もると、約1.15Åとなる。この値は、ナトリウムの有効イオン半径  $r_{Na} = 1.16\text{ Å}$  (6配位) とほぼ一致しており、空隙内はナトリウムイオンにより占有される。

【0079】なお、図3では歪みのない正確な六方晶の構造として模式を示したが、すでに4.1.4.で述べたように、この構造はa軸長やc軸角度の微妙な変化によって、斜方晶や单斜晶の構造に変化しうる。この詳細な判明はできていないが、おそらく図1と図7のX線回折ピークの強度比の違い（つまり、（表2）と（表3）の  $I/I_{0\text{obs}}$  の違い）は上記の点を反映しているものと推測される。さらに、4.1.4.で示した計算結果や上記計算結果より明らかのように、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトの（003）面の面間隔は、基本的には、空隙内を占めるアルカリカチオンの大きさによって強く支配されていると考えられる。

#### 【0080】5. $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトの物性と正極特性との関係

上記したように、本発明の高次コバルト酸化物 $x$ および $y$ はいずれも $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトであり、これまで述べた考察に基づいて、 $\beta$ -オキシ水酸化コバルトと明確な区別を与える意味でまとめれば、疑似的（幾何構造的）にはほぼ六方晶系で、より厳密には六方晶、斜方晶、单斜晶のいずれかの結晶系に属しており、図3に示すような層状構造を有するコバルト酸化物であって、少なくとも $\beta$ - $\text{Co(OH)}_2$ のc軸長よりも格子がc軸方向に伸長しており（具体的には5.5~7.0Å）、且つコバルトの価数が3.0よりも高次に達したものである。そして、詳しくは判明できないが、この酸化物はコバルトの価数が3.0よりも高次に達すること等が主原因となって、結晶子のコバルト層に電子伝導性が発現するため、 $\beta$ -オキシ水酸化コバルトよりも高い導電性を持つものと考えられる。このため、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトを導電剤としたアルカリ蓄電池用非焼結式正極では、水酸化ニッケル粒子の利用率が向上する。

【0081】また、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトの電気化学挙動は図6あるいは図8で示され、この場合の $\gamma/\alpha$ システムの充放電の電位は、従来の $\beta/\beta$ の充放電システムに比べて50~100mV程度、卑な方向へシフトする。そして、このような $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトの電気化学挙動は、3.で示した短絡保存後の容量回復率と密接に関係する。すなわち、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトは導電性が高いため、短絡保存時において多くの水酸化ニッケルから集電を保つ。また、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトはそれ自身が3.0価を超える状態まで酸化されると同時に、前記のようにアルカリ電解液中での還元電位が $\beta$ -オキシ水酸化コバルトに比べて卑である

ため、2.0価の状態（電解液中に溶解する状態）までは容易に還元されない。このため、従来正極において、短絡保存時に基板骨格近傍部で集中的に還元が進むことにより引き起こされた導電ネットワークの破壊を抑制できる。こうして、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトを導電剤としたアルカリ蓄電池用非焼結式正極では、従来の正極に比べて格段に高い短絡保存後の容量回復率を与える。

【0082】以上のように、3.で示したアルカリ蓄電池用非焼結式正極の特性と、4.で明らかにした $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトの諸物性とは、明確に関連づけることができる。なお、上記で示した高次コバルト酸化物 $x$ 、 $y$ はX線回折より、ほぼ単相に近い状態で観測されたが、X線回折結果を図9に示すように、 $\text{KOH}$ 酸化の $\gamma$ -オキシ水酸化コバルト中に $\beta$ -オキシ水酸化コバルトが一部混相として存在するもの（これらは、酸化処理時に形成されるアルカリファニキュラの微妙な水分量の違いが原因で生ずる）を導電剤に用いてもほぼ同じ正極特性が得られることを、別の実験で確認した。さらに、X線回折図は示さないが、 $\text{KOH}$ 酸化の $\gamma$ -オキシ水酸化コバルト中に $\text{Co}_3\text{O}_4$ が僅かに混相として存在するもの、 $\text{NaOH}$ 酸化の $\gamma$ -オキシ水酸化コバルト（ $\text{Na}$ 型 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルト）中に $\beta$ -オキシ水酸化コバルトが一部混相として存在するもの、および $\text{NaOH}$ 酸化の $\gamma$ -オキシ水酸化コバルト中に $\text{Co}_3\text{O}_4$ が僅かに混相として存在するもの、の3つに關しても、同様の実験結果を得た。つまり、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトが主成分であれば、このような一部の不純物は正極特性に大きな影響を及ぼさない。

【0083】また、 $\gamma$ -オキシ水酸化ニッケルに関する文献の中には、その理想構造式を $\text{K}(\text{NiO}_2)_3$ とするものや、これとはやや異なり $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}\text{OH}$ とするもの等が幾つかある。 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトについても同様の理想構造式： $\text{M}(\text{CoO}_2)_3$ ないしは $\text{Co}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}\text{OH}$ （MはKかNaのいずれか）を考えれば、M/Coのモル比率は上限で33%と予想され、これは4.1.1.や4.2.1.中で得られた実測値からもさほど離れていない。しかし、完全な理想構造の酸化物が得られることはめったに無い。上記した一部の不純物を含む $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトのM/Co値は、いずれも約20%（実測値）であった。従って、同比率が20~33%程度の範囲にあれば、正極特性としては変わらないと言える。

【0084】さらに、1.の試料作製時の酸化では、水酸化コバルト標準試料とアルカリ粒状試薬の粉碎粉とを混合し、空気を送りながら加熱する方法としたが、これは、微粒子の水酸化コバルト（粒径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積が $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ で、液に対する濡れ性が非常に大きい）を単独で酸化するにあたっては、この方法が、酸化に適したアルカリファニキュラを作るという点で最も容易だからである。したがって、次の実施例2で

示す、 $\text{Co(OH)}_2$ 被覆Ni粒子（粒径や比表面積が異なり、液に対する濡れ性が全く異なる）の酸化処理方法や細かな処理条件は、上記とは異なるものになる。

【0085】（実施例2）

6.  $\text{Co(OH)}_2$ 被覆Ni粒子の作製

原料となる $\text{Co(OH)}_2$ 被覆Ni粒子を以下の手順で作製した。まず、母粒子となる水酸化ニッケル固溶体粒子は、周知の以下の手法を用いて合成した。すなわち、硫酸ニッケルを主成分とし、硫酸コバルト及び硫酸亜鉛を所定量だけ含有させた水溶液に、アンモニア水で溶液pHを調整しながら水酸化ナトリウムを徐々に滴下し、球状の水酸化ニッケル固溶体粒子を析出させる方法を用いた。この方法で析出した水酸化ニッケル固溶体粒子を水洗、乾燥して母粒子とした。

【0086】続いて、前記の水酸化ニッケル固溶体粒子を硫酸コバルト水溶液中に投入し、水酸化ナトリウム水溶液を徐々に加え、35°CでpHが12を維持するように調整しながら攪拌を続けて固溶体粒子表面に水酸化コバルトを析出させて $\text{Co(OH)}_2$ 被覆Ni粒子とした。ここで水酸化コバルトの被覆量については、 $\text{Co(OH)}_2$ 被覆Ni粒子の総重量に対する被覆層重量の比率が5.0重量%となるように調整した。作製した $\text{Co(OH)}_2$ 被覆粒子は水洗した後、真空乾燥を行った。

【0087】ここで得られた $\text{Co(OH)}_2$ 被覆Ni粒子は、平均粒径が約10 μmであることをレーザー回折式粒度分布計の測定で確認した。さらに被覆層の水酸化コバルトが厚み約0.1 μmで粒子全面を被覆していることを、走査電子顕微鏡（SEM）および透過電子顕微鏡（TEM）の観察より確認した。また、同粒子の BET比表面積は約7 m<sup>2</sup>/gであった。

【0088】7.  $\text{Co(OH)}_2$ 被覆Ni粒子に対する酸化処理

7. 1. 反応装置の説明

次に、上記の $\text{Co(OH)}_2$ 被覆Ni粒子に対して酸化処理を施した。まず、処理に際して用いた装置を詳しく説明する。

（酸化処理装置）図10に本発明で用いた酸化処理装置の概観断面図を示す。1はステンレス鋼製の容器、2はステンレス鋼製の蓋で、いずれも壁面にジャケットが取り付けられていて、熱水あるいはスチーム等をジャケット内に通すことで内壁面を加熱保溫することができる。3はアジテータ羽根、4はチョッパー羽根で容器1内に投入した粒子を混合攪拌する。これらの羽根軸部には5、6で点線に示したように空気の流入口が取り付けられており、容器1内に圧縮空気を送り込むことができる。7は排風口で、8のバグフィルターを通った空気を排風バルブ9を開くことで容器外に排出できる。ここで図には示していないが、8のバグフィルターには結露を防ぐための加熱機能と、目詰まりを防ぐための粒子払い

落とし機能（パルスエア方式）とが備えられている。10は温湿度計で、主に排気された空気の湿度を測定することにより、容器内での粒子の潤滑状態をモニターする。11はアルカリ水溶液を容器内に滴下する滴下口で、液タンク12に入れた所定量のアルカリ水溶液を滴下バルブ13を開いて容器内に投入する。14はマイクロ波発生装置で、15はマイクロ波を容器内に導く導波管である。マイクロ波は図中の点線矢印で示すような形で照射され、容器内の粒子を加熱する。またマイクロ波発生装置14は、容器壁面に取り付けた接触式温度計16（粒子の温度を測定）の指示値が設定した温度を保つよう、自動制御によってその出力が調整される。なお、図には示していないが、排風口をはじめとする各部位は装置内からのマイクロ波の漏れ出しを防止するために金属メッシュでシールドされ、保護されている。17は処理後の粒子を取り出す排出シートである。

【0089】（比較用の酸化処理装置）図11に、比較用として用いた酸化処理装置（回分式流動造粒装置）の概観断面図を示す。18は円筒状の装置筐体であり、その下の円錐状部19の壁面にはジャケットが備え付けられており、ジャケット内に熱水あるいはスチーム等を通してにより内部を加熱保温することができる。20は装置筐体内に加熱空気を送り込むための送風機で、21は空気を加熱するためのヒータ、22は送風機と筐体を接続する配管である。23は粒子を攪拌するための攪拌羽根であり、24は粒子を流動させる際の気流の整流板である。25はアルカリ水溶液を噴霧するための噴霧ノズルで、26はアルカリ水溶液を噴霧する際の圧縮空気を移送する配管、27はアルカリ水溶液を移送する配管、28はアルカリ水溶液を貯蔵するタンクと、圧縮空気を作るコンプレッサーである。29は粒子が流動した際に微粒子が筐体外部へ排出されないようにするバグフィルターで、図には示していないが、目詰まりを防ぐための粒子払い落とし機能（パルスエア方式）が備え付けられている。30は配管で、31の排風機に接続されている。また、32は接触式の温度計で、流動している粒子の温度をモニターすることができる。

【0090】7. 2. 加熱酸化処理の手順

（本発明の活物質）処理装置として、深江工業（株）製の「マイクロウェーブドライヤーFMD型」（商品名）を用いた。ここでの操作については、図10を用いて詳しく説明する。

【0091】まず初めに、容器1および蓋部2の壁面に備えられたジャケットに110°Cのスチームを通すことで容器内を保温し、ここに $\text{Co(OH)}_2$ 被覆Ni粒子6.0 kgを投入した。次に蓋2を閉めて、排風バルブ9は開いたままの状態で、アジテータ羽根3およびチョッパー羽根4を回転させて粒子を混合攪拌し、滴下口11よりアルカリ水溶液を容器内に投入した。ここでアルカリ水溶液は濃度4.5重量%の水酸化カリウム水溶液

(室温) を使用し、その滴下量は 700 g とした。その後滴下バルブ 1 3 を閉じ、3 分程度の混合を続けて第 1 工程を終了した。

【0092】この第 1 工程で、粒子はほぼ均一なファニキューラ状態の湿潤粒子となる。次に空気の供給を絶ち、排風バルブ 9 を絞って容器内がほぼ気密化された状態になるようにし、導波管 1 5 よりマイクロ波 (周波数 2450 MHz) を照射しながら混合を続け、湿潤粒子を加熱した。湿潤粒子は第 1 工程の終了時点ですでに容器壁面からの熱で加熱されて 70 °C 程度となっていたが、続く約 3 分のマイクロ波照射によって設定温度 (この場合は 110 °C) にまで達した。以上のような粒子温度の変化は、容器内壁に取り付けた接触式温度計 1 6 によってモニターした。これで第 2 工程が終了する。

【0093】続いて、排風バルブ 9 を開くとともに、アジテータ羽根の軸部 5 やびチップバー羽根の軸部 6 より容器内に空気 (温度 50 °C、湿度は 0.01 kg<sub>H2O</sub> / kg<sub>dry-air</sub>) を送り込んだ。この間も湿潤粒子の混合は続け、またマイクロ波については接触式温度計 1 6 の指示値が 110 °C で一定となるように制御しながら照射を行った。この状態で約 20 分間処理を行ったところ、粒子はほぼ完全乾燥され、反応も完結した。なお粒子の乾燥状態の判定については、排风口に取り付けた湿度計 1 0 をモニターすることによって行った。以上で第 3 工程を終了する。

【0094】こうして得られた粒子は凝集粒のない、均一に被覆層が酸化された藍色の金属光沢を帯びた活物質であった。この粒子を製品排出シート 1 7 より取り出し、過剰のアルカリ成分を除去するための水洗、および乾燥を行って正極活物質とした。水洗・乾燥に伴う粒子の色の変化はほとんど観察されなかった。これを、活物質粒子 A とする。

【0095】また、水酸化カリウム水溶液の代わりに水酸化ナトリウム水溶液を用いること以外はすべて上記と同じとして、活物質粒子 B を作製した。この粒子もやはり藍色の金属光沢を呈した。

(比較用の活物質) 一方、前記の  $\text{Co(OH)}_2$  被覆 Ni 粒子に対して、比較用の装置を用いた酸化処理を施した。ここでは装置として、不二パウダル (株) 製の「ニューマルメライザー NQ 型」 (商品名) を用いた。図 1 1 により、この装置を用いた酸化処理の動作を詳しく説明する。

【0096】まず初めに、円錐状部 1 9 の壁面ジャケットに 80 °C の热水を通して筐体内を保温し、ここに実施例 1 で用いたのと同じ  $\text{Co(OH)}_2$  被覆 Ni 粒子を 950 g 投入した。続いて攪拌羽根 2 3 を回転させ、ヒータ 2 1、送風機 2 0、および排風機 3 1 を作動させて筐体内に上昇熱気流を発生させた。この際、整流板 2 4 を通った熱風は、投入した  $\text{Co(OH)}_2$  被覆 Ni 粒子を加熱しながら流動化することとなる。このように粒子

が流動した状態で、噴霧ノズル 2 5 を用いてアルカリ水溶液を噴霧した。ここでアルカリ水溶液としては、25 重量% の水酸化カリウム水溶液を使用し、噴霧量は 10 分間で 200 g とした。噴霧し終わるまでの間にアルカリ水溶液は粒子の表面に浸透し、熱風との作用によって被覆層の水酸化コバルトは高次の酸化物になる。噴霧終了後、さらに 15 分程度熱風中で粒子を流動させ、処理を完結した。これら一連の操作の間、処理温度が設定値 (この場合 80 °C) となるよう、接触式温度計 3 2 で粒子温度をモニターし、熱風条件等を操作した。この後、装置を停止させ粒子を筐体から取り出し、過剰のアルカリを除去するための水洗と乾燥を行って正極活物質とした。これを活物質粒子 C とする。なお、この粒子は黒色を呈した。

【0097】また、水酸化カリウム水溶液の代わりに水酸化ナトリウム水溶液を用いること以外はすべて上記と同じとして、正極活物質 D を作製した。同活物質は暗茶色を呈した。

#### 8. 電池の作製と評価

上記手法によって得られた A ~ D の正極活物質の諸特性を確認するため、以下に記す手順で電池の作製と評価を行った。まず、試料 A ~ D のそれぞれに適量の純水を加えて活物質ペーストを調整し、この活物質ペーストを多孔度 95%、厚み 1.3 mm の発泡ニッケル多孔体基板に所定量だけ充填した。続いてこれを 80 °C の乾燥機内で乾燥させた後、ロールプレスを用いて厚み約 0.7 mm に圧延し、さらにこれを所定の大きさに切断加工して、4 種の活物質 A ~ D に対応するニッケル正極を作製した。

【0098】これら 4 種のニッケル正極について、水素吸蔵合金負極、親水化処理を施したポリプロピレン不織布セパレータ、7 ~ 8 N の水酸化カリウムを主成分としたアルカリ電解液を用い、公知の方法により、4 / 5 A サイズで公称容量 1600 mAh のニッケル - 水素蓄電池を作製した。それぞれの電池について、実施例 1 中の①で示した方法により各正極の利用率を測定した。さらに、以下の③に示す方法により各正極の短絡保存後の容量回復率を評価した。

#### 【0099】③短絡保存後の容量回復率

①の評価が終了した電池について、まず充電レート 1 C mA で 1.2 時間充電し、放電レート 1 C mA で電池電圧が 1.0 V になるまで放電させるサイクルを 5 サイクル繰り返し、5 サイクル目の容量を測定した。続いてこの電池を 1 Ω の電気抵抗で短絡させ、45 °C の雰囲気下で保存した。ここで保存する期間については、3 日 (短期)、2 週間 (中期)、1 ヶ月 (長期) の 3 水準とし、それぞれ異なる電池を用いて実施した。保存後の電池について、再び充電レート 1 C mA で 1.2 時間充電し、放電レート 1 C mA で電池電圧が 1.0 V になるまで放電させるサイクルを 5 サイクル繰り返し、5 サイクル目

の容量を測定した。以上の測定結果から、短絡保存後の電池容量の値を短絡保存前の電池容量で割り算することにより、各正極活物質の3つの保存期間における短絡保存後の容量回復率を算出した。

正極活物質 の種類	利用率 [%]	短絡保存後の容量回復率[%]		
		3日(短期)	2週間(中期)	1ヶ月(長期)
A	105.8	99.7	99.2	98.4
B	105.9	99.6	99.3	98.9
C	98.2	99.2	93.3	90.6
D	99.1	98.2	91.1	88.5

【0102】本発明のマイクロ波加熱を主とした酸化処理で得られた正極活物質A, Bは、比較活物質C, Dよりも利用率が高く、その値は100%よりも大きくなる。つまり、水酸化ニッケルの充放電反応が1電子反応よりも大きくなる。また短絡保存後の容量回復率についてもA, BはC, Dよりも優れており、特に長期保存の場合でその差が顕著である。これは、活物質粒子A, Bを用いた正極の導電ネットワークの集電性能がC, Dよりも一層向上したためと考えられ、同時にA～Dの活物質粒子間で被覆層を形成しているコバルト酸化物の物性等にかなりの差があることを示唆した。そこで、この原因を明らかとするため、上記4種の活物質粒子およびこれらに関連すると考えられるコバルト酸化物について、以下に記す粉末解析を行った。

#### 【0103】9. 粉末解析

##### 9.1. 活物質粒子の解析(その1)

まず、実験時に肉眼で観察された活物質粒子A～Dの色の違いを明確にするため、分光測色計(ミノルタ製CM-3500d)を用いて拡散反射法に基づく測色を実施した。ここで測定に際して、各活物質粒子は粉体試料測定用シャーレ(ミノルタ製CM-A128)に十分な量を入れて、押し固めることなく粉状のままで測定した。

(なお、押し固めてもスペクトルはほとんど変わらない。) 諸条件の設定は以下の通りとした。

##### 【0104】照明・受光光学系: d/8(拡散照明・8方向受光), SCE(正反射光除去)

光源: D65

視野: 10°

測定径: 直径約30mm(ミノルタ製シャーレ用ターゲットマスクCM-A127を使用)

シャーレによる反射光は、校正ガラス(ミノルタ製CM-A129)を用いて除外した。

【0105】反射スペクトルの測定結果を図12に示す。肉眼で藍色金属光沢を持つと識別された本発明の活物質粒子AおよびBは、全域にわたって反射率が高く(つまり全域にわたって明るく)、波長450nm付近に反射率の極大を示す。(このために藍色に見える。) 肉眼で黒色と識別された比較活物質Cは全域にわたる反射率が低く、また肉眼で暗茶色と識別された比較活物質Dは波長の大きい赤色領域の反射が強い。このように同

【0100】それぞれの正極活物質についての評価結果を(表4)に示す。

#### 【0101】

##### 【表4】

手法を用いると、肉眼で感ずる微妙な粒子の色の違いについても明確に定量化することができる。

【0106】ここで以上のような色の相違を示す原因としては、次の2つの可能性が考えられる。

(1) 活物質粒子の粒径や比表面積、さらにはコバルト酸化物層の被覆状態等、粒子形状の違いを反映している。

(2) 粒子被覆層を形成するコバルト酸化物の電子状態の違いを反映している。

【0107】そこで、まず(1)の可能性について調べるため、4種の活物質粒子A～Dについて、粒径および粒度分布の測定(レーザー回折式粒度分布計を使用)、比表面積の測定(BET法)、走査電子顕微鏡(SEM)による粒子表面の観察、透過電子顕微鏡(TEM)による粒子断面の観察、電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA)による粒子表面・断面のCo分布状態の観察を行った。この結果、A～Dで活物質粒子の粒径や比表面積、コバルト酸化物層の被覆状態等にほとんど差は観測されず、各活物質粒子はいずれも平均粒径が10μmで同一の粒度分布をもち、その表層は厚み約0.1μmのコバルト酸化物によって全面が完全に被覆されていることを確認した。従って、活物質粒子の色の違いは前記(1)の理由によるものではなく、(2)の理由に基づくと判断した。

【0108】活物質粒子の色の違いの原因が前記

(2)、すなわち粒子被覆層を形成するコバルト酸化物の電子状態の違いを反映するのであれば、活物質粒子の電気伝導度の値に相違が見られるはずである。次にこの点を確認するため、A～Dそれぞれの活物質粒子をペレットに成形し、直流4端子法を用いて電気伝導度を測定した。この結果、電気伝導度の値はAとBがほぼ等しく、A・B>C>Dの順となり、藍色を呈した活物質粒子A, Bはいずれも、黒色のCに比べて約5倍、暗茶色のDに比べて10倍以上の値を示した。従って、前記した粒子の色の違いは被覆層を形成するコバルト酸化物の電子状態の違いを反映しており、図12で示したような藍色を呈する活物質粒子(より具体的に言えば、可視全域での分光反射率が3.5%よりも大で、且つ波長450nm近傍に分光反射率4.0%以上の極大値を持った活物質粒子)は、コバルト酸化物の電子伝導性が極めて

高い。このため、正極の利用率を大きく向上させる。なお、活物質A、Bを用いて作製した電池では、数サイクルの充放電を行った後に電池を分解して正極から分離した活物質粒子（水洗・乾燥したもの）も藍色を呈し、やはり前記した測色結果が得られることを確認した。つまり、電池内で水酸化ニッケルの充放電反応をさせた際も、被覆層を形成するコバルト酸化物の電子状態にはさほど変化がなく、高い電子伝導性を保持する。

【0109】 続いて前記の活物質粒子の被覆層を形成するコバルト酸化物の構造を明らかとするため、X線回折の測定を行った。しかしながら、先述のように同被覆層は粒子の表面を約0.1 μmという極めて薄い厚みによって被覆したものであるため、回折図は実質上、母粒子である水酸化ニッケルだけを反映したものとなって、被覆層を形成するコバルト酸化物に関連する回折ピークは満足に観測できなかった。そこで、先の実施例1中で準備した水酸化コバルト標準試料を、水酸化カリウムあるいは水酸化ナトリウムと水と空気（酸素）の共存雰囲気において各種条件で酸化させ、X線回折測定と分光測色計による色の測定を実施した。

【0110】 9. 2. 各種コバルト酸化物の解析とそれに基づく考察

①KOH酸化のγ-オキシ水酸化コバルト：作製方法は実施例1中に記した通りで、X線回折図は図1である。藍色の金属光沢を呈し、分光測色計による反射スペクトルは図13である。実施例1のときと同様、以下ではこれをコバルト酸化物xと表記する。

【0111】 ②NaOH酸化のγ-オキシ水酸化コバルト：作製方法は実施例1中に記した通りで、X線回折図は図7である。藍色の金属光沢を呈し、分光測色計による反射スペクトルは図14である。実施例1のときと同様、以下ではこれをコバルト酸化物yと表記する。

③CoO(OH)

(3-1) 結晶性の高いもの (すなわちCoOH<sub>2</sub>)：水酸化コバルトを3重量%の水酸化ナトリウム水溶液に含浸した後、80°Cで15時間加熱処理して得られた酸化物。以下ではこれをコバルト酸化物zと表記する。処理後に水洗・乾燥してから測定したX線回折図を図15の上段に示す。肉眼で観察される酸化物zの色は茶色であり、その分光測色計による反射スペクトルを図16中に示す。実施例1中に記した滴定法による測定では、そのコバルト価数は2.98と確認された。

【0112】 (3-2) 結晶性の低いもの (すなわちβ-CoOOH)：水酸化コバルトを25重量%の水酸化ナトリウム水溶液に含浸した後、80°Cで6時間加熱処理して得られた酸化物。以下ではこれをコバルト酸化物uと表記する。処理後に水洗・乾燥してから測定したX線回折図を図15の下段に示す。本来20°(4.4 Å)近傍にあるべき(003)面回折ピークのみが若干シフトして19°(4.6 Å)近傍に観察されている

が、基本的な回折パターンは酸化物zと同じである。このシフトの原因は、現時点では詳しく判明できない。肉眼で観察される酸化物uの色は黒色であり、その分光測色計による反射スペクトルを図16中に示す。実施例1中に記した滴定法による測定では、そのコバルト価数は2.91と確認された。

【0113】 ④Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>：水酸化コバルトを30重量%の水酸化ナトリウム水溶液に含浸した後、100°Cで6時間加熱処理して得られた酸化物。以下ではこれをコバルト酸化物vと表記する。処理後に水洗・乾燥してから測定した試料のX線回折図は図17である。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>として一般に市販されている試薬のものに比べると、かなり結晶性が低い。肉眼で観察される酸化物vの色は黒色であり、その分光測色計による反射スペクトルは図18である。実施例1中に記した滴定法による測定では、そのコバルト価数は2.62と確認された。また、水酸化ナトリウムの代わりに水酸化カリウムを用いた場合にも、ほぼ同じものが得られることを確認した。

【0114】 上記5つのコバルト酸化物をそれぞれペレットに成形し、直流4端子法を用いて電気伝導度を測定したところ、その値はxとyがほぼ等しく、x・y > u > v > zの順であった。つまり、γ-オキシ水酸化コバルト（酸化物xおよびy）は他に比べて高い電子伝導性を有する。これは、コバルトの価数が3.0よりも高次に達すること等が主要原因となってコバルト酸化物に電子伝導性が発現したためと考えられる。

【0115】 次に、γ-オキシ水酸化コバルトで観察された分光測色計による反射スペクトル：図13、図14（藍色の金属光沢という色）について考察する。これらのスペクトルは基本的には粉末の拡散反射に基づくものであるため、その原理としては、図19に模式を示すように、結晶表面で反射された光aと結晶内を透過した光bとが合わさって測定される。そして、吸光度の大きい吸収帯を可視域に有する遷移金属化合物においては、拡散反射法によると、その吸収帯の光が非常に強く選択反射されて（つまり反射光aが、化合物の吸収スペクトルに近いものとなって）、この光が観察されることが知られている。（典型的な例として、電荷移動遷移による強い吸収帯を緑色領域（530 nm）にもつ過マンガン酸カリウム：KMnO<sub>4</sub>は、水溶液であれば透過光が見えて赤紫色（緑の補色）に見えるが、細かい結晶では、吸収帯である緑色領域の光が強く選択反射され、光沢を帯びた緑色に見える。そして、この緑色領域に拡散反射スペクトルの反射率極大が生ずる。）

ここで、J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 613-619.においてD. A. Corriganらは、γ-オキシ水酸化ニッケルが波長450 nm（藍色）の領域に強い吸収帯を持ち、これが金属-酸素間の電荷移動遷移に帰属されるものであって、さらにγ-オキシ水酸化ニッケル中の4価のニッケル種

の存在に関連するとの見解を示している。従って、仮に $\gamma$ -オキシ水酸化ニッケルに対して拡散反射法によるスペクトル測定を行ったならば、上記した原理によって波長450 nmの領域に反射率の極大が現れることとなり、これが4価ニッケル種の存在を示す証拠となりうる。

【0116】以上の考察を踏まえ、現時点での細部までの判明はできないものの、本発明者らは $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトにおいても $\gamma$ -オキシ水酸化ニッケルと同様、450 nm近傍に金属-酸素間の電荷移動遷移に基づく吸収帯が存在するものと解釈した。この吸収帯は吸光度が大きいため、拡散反射法によると、対応する450 nm近傍の光が非常に強く選択反射されることとなって、同酸化物に藍色の金属光沢という色をもたらす。そして、これが図13、図14で印をつけた反射率極大として定量的に表される。さらに、前記のD. A. Corririgaらの解釈に習えば、この結果は $\gamma$ -オキシ水酸化コバルト中に存在する4価のコバルト種の存在を反映しているともできる。

【0117】さらに、活物質粒子A、Bの反射スペクトル（図12中のA、B）と、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトの反射スペクトル（図13および図14）の反射率の極大位置の類似性や、これらがいずれも極めて高い電子伝導性を有するという実測結果を合わせると、本発明の活物質粒子A、Bの被覆層を形成するコバルト酸化物は、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトを主成分としたものと考えられる。また同様の考察から、前述した比較用の活物質粒子C、Dの被覆層を形成するコバルト酸化物は、上記で示したz、u、vに相当するような3.0価以下の酸化物と推測される。

【0118】また、上記のように、被覆層を形成するコバルト酸化物の酸化状態に差が生じたのは、酸化処理装置に際しての製造方法の違いによると考えられる。前述したように、 $\text{Co(OH)}_2$ 被覆Ni粒子の被覆層の酸化反応には2つの反応プロセスが推測され、いずれのプロセスにおいても、系内の水と酸素（空気）の状態によって酸化の進行度合いが大きく変化する。そして、この酸化の進行度合いを大きくするには、アルカリ水溶液を表面に持つことでファニキュラとなった粒子を、比較的高温多湿な環境下から、ある程度の時間をかけて完全乾燥に導くことが重要である。

【0119】比較用の製造方法（回分式流動造粒装置を用いた方法）においては、粒子を流動化させるために随時大量の熱風を送り込む必要があり、また流動化しているが故にアルカリ湿潤粒子が空気に触れる面積が大きくなつて、粒子表面からのアルカリ水溶液の乾燥が非常に早い。つまり、前記したプロセス1やプロセス2の反応が十分に進行する以前に、粒子表面のアルカリ水溶液が枯渉する傾向が強い。従って、処理に伴う粒子塊の発生や装置内壁への粒子の付着等は抑制し易いが、水酸化コバルト被覆層を完全に高次な状態まで酸化するのは困難

となる。以上の観点からすると、本発明の製造方法は加熱手法としてマイクロ波を使用するためアルカリ水溶液が迅速に高温まで達し、必然的にプロセス1および2の進行に好適な、高温多湿で酸素量も十分に確保された環境を作り出すことができる。このような環境を上記した形で制御することによって、水酸化コバルト被覆層は完全に酸化を受け、3.0価よりも高次な $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトにまで達する。

【0120】以上のように、本発明で示した製造方法によれば、 $\text{Co(OH)}_2$ 被覆Ni粒子の被覆層を効率的に $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトに変換することができる。

### 9.3 活物質粒子の解析（その2）

続いて、本発明の活物質粒子AおよびBを酸に溶解させ、ICP発光分析を利用して活物質内に含有されるアルカリ金属（カリウムあるいはナトリウム）の量を測定した。また、電子線プローブマイクロアナライザ（EPMA）で活物質粒子の断面観察を行い、活物質粒子A、Bでは、アルカリ金属は被覆層部のみに存在していて、内部の母粒子に存在しないことを確認した。以上より、前記のICP発光分析の測定値は、被覆層を形成しているコバルト酸化物内に含有されるアルカリ金属の量をそのまま反映している。この点に基づき、活物質粒子A、Bの被覆層を形成するコバルト酸化物に含有されるアルカリ金属量を見積もると、いずれもコバルト原子のモル量を100とした場合、約27であった。これら解析結果は、活物質粒子A、Bの被覆層を形成するコバルト酸化物が $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトを主成分としたものであるという、前記の推測に矛盾しない。

【0121】次に、本発明の活物質粒子の電気化学挙動を把握するため、リード線を溶接した1 cm × 1 cmの発泡ニッケル多孔体基板に活物質粒子A、Cをそれぞれ充填・プレスして試験電極とし、以下の条件でサイクリックボルタメトリー（CV）の測定を行った。

電解液：濃度31重量%のKOH水溶液に、LiOH・H<sub>2</sub>Oを40 g / 1の比率で添加したもの（20°Cでの比重1.31 g / 1）

対極：水素吸蔵合金負極（あらかじめ別の水酸化ニッケル電極と組み合わせて充放電させ、十分に活性化したもの）

参照極：Hg / HgO

掃引条件：浸漬電位から+600 mVまで掃引した後、+600 mV（酸化側）～-800 mV（還元側）の間で実施。掃引速度3 mV / 秒

周囲温度：20°C

2つの活物質粒子に関する結果を合わせて、図20に示す。ここで、+400 mVよりも貴な電位での鋭い酸化電流ピークは母粒子である水酸化ニッケルの充電（酸素発生も併発している）に、+300 mV付近での還元電流ピークは水酸化ニッケルの放電に対応する。ゆえに、

a, b と符号を記したピークが被覆層のコバルト酸化物の充放電ピークに対応するが、図より明らかなように、本発明の活物質粒子 A におけるコバルト酸化物では比較活物質粒子 C のものに比べて 50 ~ 100 mV 程度、酸化還元電位が卑な方向にシフトする。活物質粒子 B についても同じ実験を行ったところ、活物質粒子 A と同じ結果を示すことを確認した。これらの挙動は、実施例 1 中で示した図 6 や図 8 の挙動とまったく同じであり、この点からも活物質粒子 A, B の被覆層を形成するコバルト酸化物が、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトを主成分としたものであることが強く裏付けられている。

**【0122】** 10. 本発明活物質粒子の物性と正極特性との関係

上記したように、本発明の活物質粒子 A, B の被覆層を形成するコバルト酸化物は、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトを主成分としたものである。 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトはコバルトの価数が 3.0 よりも高次に達すること等が主原因となって電子伝導性が発現するため、 $\beta$ -オキシ水酸化コバルト等の酸化物よりも高い導電性を持つ。このため、本発明の活物質粒子 A, B を用いたアルカリ蓄電池用非焼結式正極は、比較活物質粒子 C, D を用いたものよりも利用率が高い。なお、この活物質粒子 A, B を用いた正極の利用率が、実施例 1 中の x, y を用いた正極の利用率よりも高くなるのは、活物質粒子 A, B の出発材料が  $\text{Co(OH)}_2$  被覆  $\text{Ni}$  粒子であるため、以下の (1), (2) の効果が現れたためと考えられる。

**【0123】** (1) 導電剤であるコバルト酸化物の分散性が高いため、正極中の基板骨格から離れた位置にある多くの水酸化ニッケル固溶体粒子からの集電を保つこと

ができた。

(2) 酸化処理時に母粒子の水酸化ニッケル固溶体粒子と被覆層との界面が接合され、個々の固溶体粒子からの集電がされやすくなつた。

**【0124】** また、活物質粒子 A, B の被覆層を形成する  $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトは導電性が高いため、短絡保存時においても多くの水酸化ニッケルから集電を保つ。さらに、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトはそれ自身が 3.0 価を超える状態まで酸化されていると同時に、充放電の電位が従来のコバルト酸化物に比べて 50 ~ 100 mV 程度、卑な方向へシフトしているため、2.0 価の状態（電解液中に溶解する状態）までは容易に還元されない。このため、従来の正極において、短絡保存時に基板骨格近傍部で集中的に還元が進むことにより引き起こされた導電ネットワークの破壊を抑制できる。こうして、活物質粒子 A, B を用いたアルカリ蓄電池用非焼結式正極では、従来正極に比べて格段に高い短絡保存後の容量回復率を与える。

**【0125】** 以上のように、8. で示したアルカリ蓄電池用非焼結式正極の特性と、9. で明らかにした活物質粒子 A, B の諸物性とは、明確に関連づけることができる。なお、活物質粒子の有する細孔分布に関して、特開平 8-148145 号公報等に幾つかの記載がある。本発明の活物質粒子との関係を明確にする意味で、上記実施例中で用いた活物質粒子 A ~ D の BET 法にて行った細孔分布測定結果を（表 5）に示す。

**【0126】**

**【表 5】**

正極活物質の種類	作製条件など	直径 60 Å 以上の細孔空間の割合
A	本発明の KOHaq 共存酸化	18.5%
B	本発明の NaOHaq 共存酸化	17.9%
C	比較の KOHaq 共存酸化	22.5%
D	比較の KOHaq 共存酸化	19.7%

**【0127】** 先の公報中には、活物質粒子に存在する全細孔の空間総和体積の 20 % 以上が直径 60 Å 以上の細孔により占められることが、利用率向上のために重要であるとの記載がある。（表 5）より明らかなように、基本的には、本発明の活物質粒子 A, B は上記記載には該当していない。しかしながら、作為的に細孔分布が上記記載に該当するような試料を作製しても（これは  $\text{Co(OH)}_2$  被覆  $\text{Ni}$  粒子の合成条件、あるいはその後の酸化処理条件のいずれかを変えれば、作製することができる。）、顕著な利用率の向上は認められなかつた。このことから、本発明者らは、先の公報中に記載されたような活物質粒子の細孔分布と利用率との関連性は、特に

無いものと考えている。

**【0128】** また、本実施例中では  $\text{Co(OH)}_2$  被覆  $\text{Ni}$  粒子の作製に際し、液相法による被覆層形成を行つたが、その際の被覆条件等はここで記したものに限定されるものではなく、また水酸化ニッケル固溶体粒子と水酸化コバルト粉末とを混合し、機械混合時におけるせん断力や衝撃力をを利用して粒子表面を水酸化コバルトで被覆させる方法（機械混合法）等を用いても、本発明の活物質粒子を作製することができる。

**【0129】**

**【発明の効果】** 以上に説明したように、本発明のアルカリ蓄電池は、その正極活物質が  $\gamma$ -オキシ水酸化コバルト

トを主成分とした高次コバルト酸化物と、水酸化ニッケルを主成分した固溶体粒子とで構成されるものであり、 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトが極めて高次でかつ高導電性を有するため、高い正極利用率を達成しつつ、過放電や短絡状態での放置、長期保存や高温の保存後も高容量を維持することが可能なアルカリ蓄電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】高次コバルト酸化物xのX線回折図

【図2】コバルト水酸化物の反応による変化とコバルト価数との関係を示す図

【図3】 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトとして予想される結晶構造の模式図

【図4】a軸長の変化に伴う、六方晶と斜方晶との関係を示す模式図

【図5】c軸角度の変化に伴う、六方晶と单斜晶との関係を示す模式図

【図6】高次コバルト酸化物xのサイクリックボルタントリー(CV)で得られた電流-電位曲線図

【図7】高次コバルト酸化物yのX線回折図

【図8】高次コバルト酸化物yのサイクリックボルタントリー(CV)で得られた電流-電位曲線図

【図9】 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルト中に $\beta$ -オキシ水酸化コバルトが一部混相として存在する酸化物のX線回折図

【図10】実施例2における本発明の反応装置の概観断面図

【図11】実施例2における比較用としての回分式流動造粒装置の概観断面図

【図12】分光測色計により測定した実施例2中の活物質粒子の反射スペクトル図

【図13】分光測色計により測定した $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトの反射スペクトル図

【図14】分光測色計により測定したNa型 $\gamma$ -オキシ水酸化コバルトの反射スペクトル図

【図15】実施例2中で作製したCoO(OH)のX線回折図

【図16】分光測色計により測定したCoO(OH)の反射スペクトル図

【図17】実施例2中で作製したCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のX線回折図

【図18】分光測色計により測定したCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の反射スペクトル図

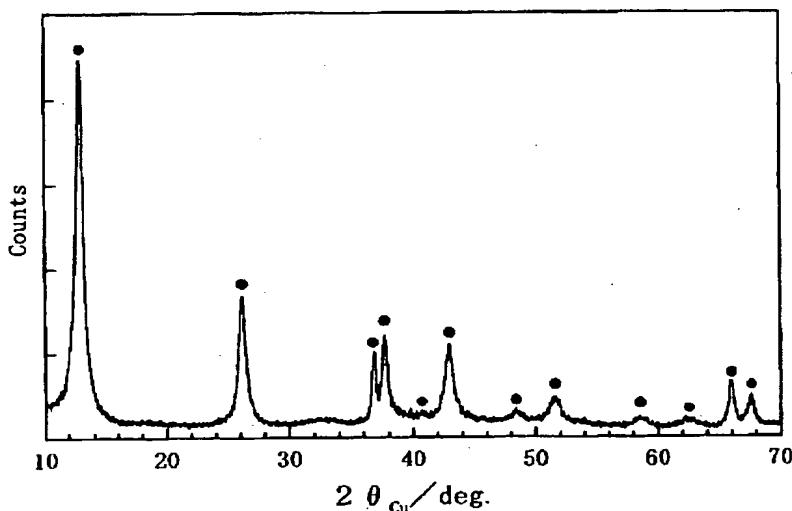
【図19】拡散反射法の原理を表す模式図

【図20】実施例2中の活物質粒子AおよびCのサイクリックボルタントリー(CV)で得られた電流-電位曲線図

【符号の説明】

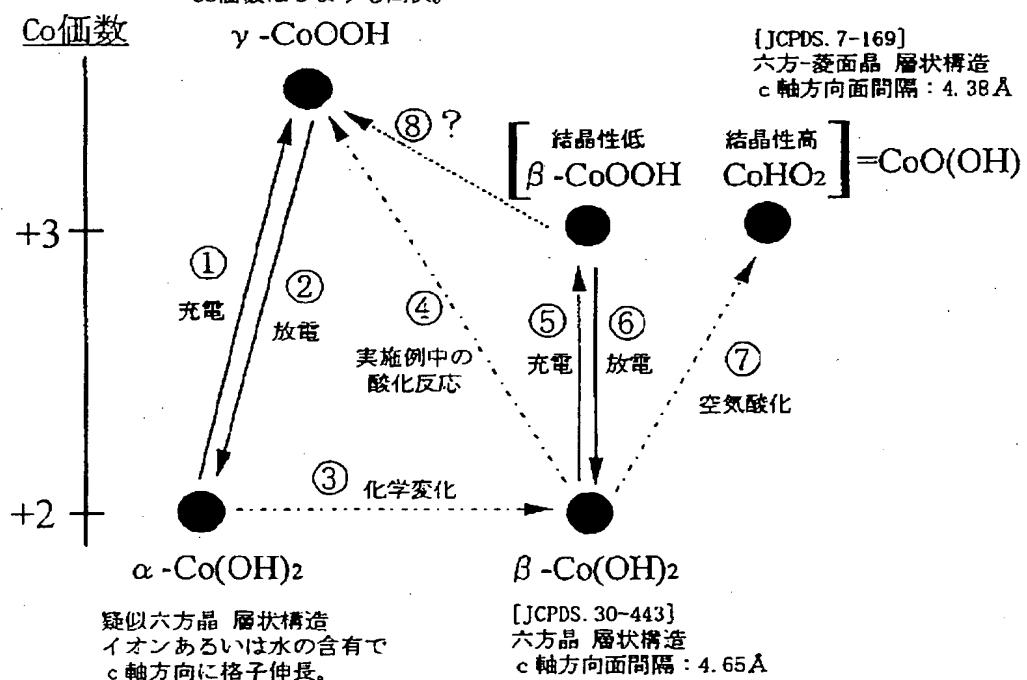
- 1 ジャケット加熱手段を備えた容器
- 2 ジャケット加熱手段を備えた蓋
- 3 アジテータ羽根
- 4 チョッパー羽根
- 5 送風管
- 6 送風管
- 7 排風口
- 8 バグフィルター
- 9 排風バルブ
- 10 温湿度計
- 11 滴下口
- 12 液タンク
- 13 滴下バルブ
- 14 マイクロ波発生装置
- 15 導波管
- 16 接触式温度計
- 17 排出シート
- 18 装置筐体
- 19 ジャケット加熱手段を備えた円錐部
- 20 送風機
- 21 ヒータ
- 22 配管
- 23 搅拌羽根
- 24 整流板
- 25 2流体ノズル
- 26 配管
- 27 配管
- 28 タンクおよびコンプレッサー
- 29 バグフィルター
- 30 配管
- 31 排風機
- 32 接触式温度計

【図1】



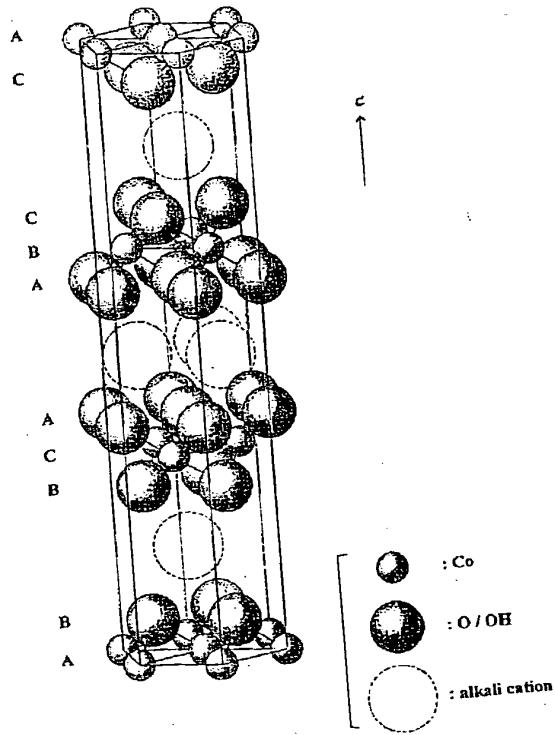
【図2】

疑似六方晶 層状構造  
イオンあるいは水の含有で  
c軸方向に格子伸長  
Co価数は3よりも高次。

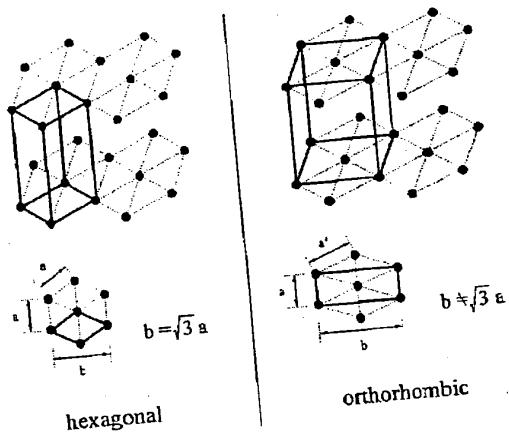


特開平11-097008

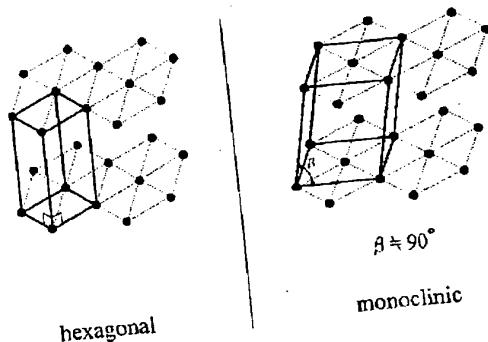
【図3】



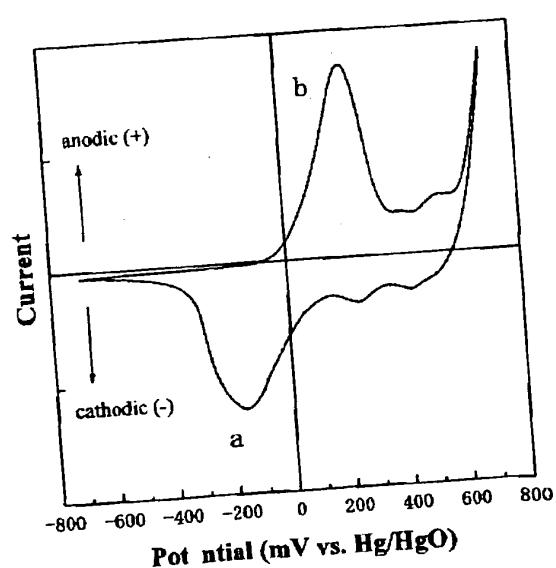
【図4】



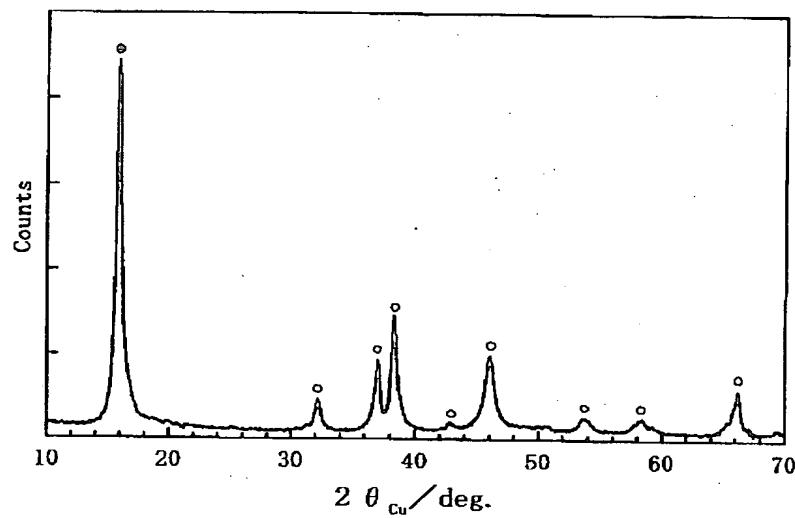
【図5】



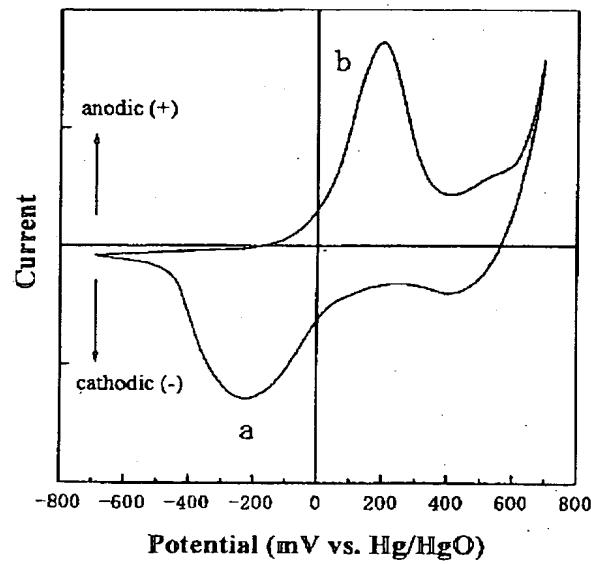
【図6】



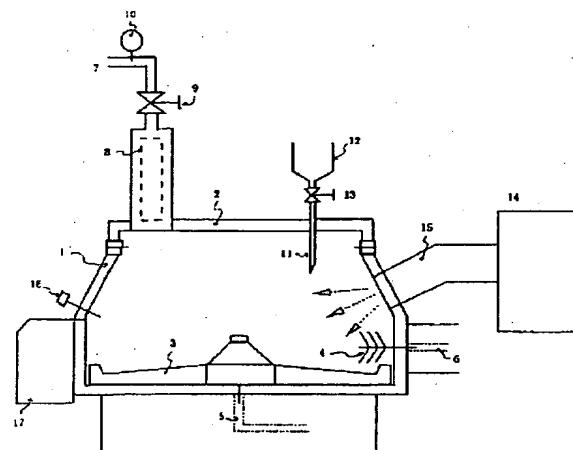
【図7】



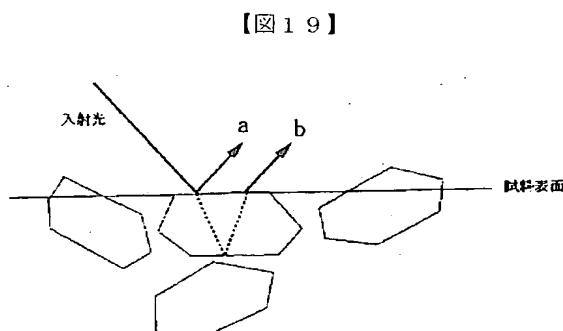
【図8】



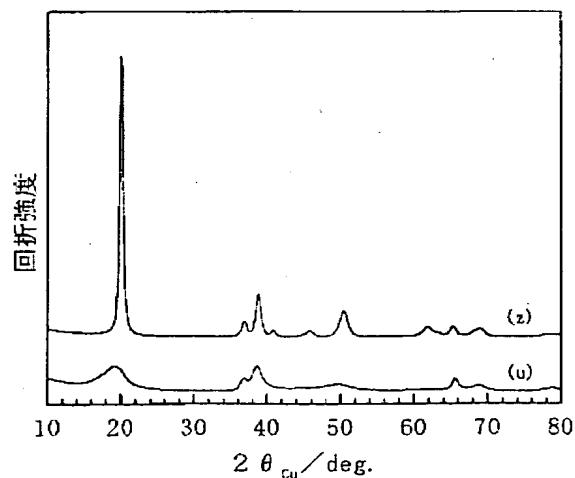
【図10】



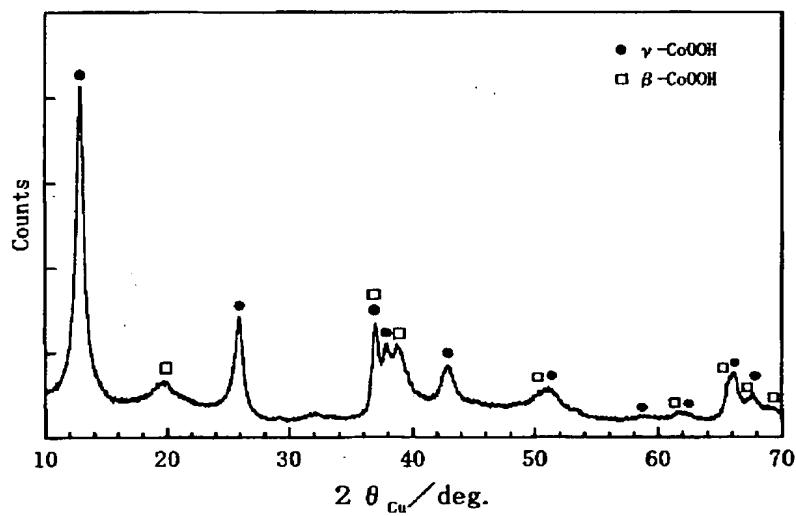
【図15】



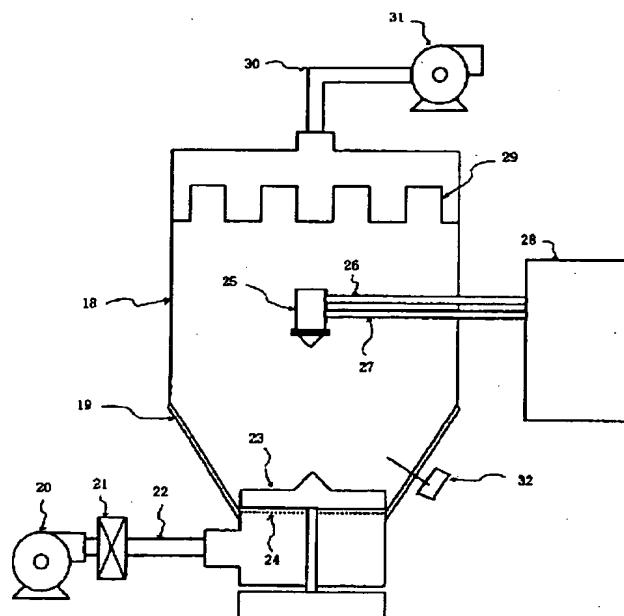
【図19】



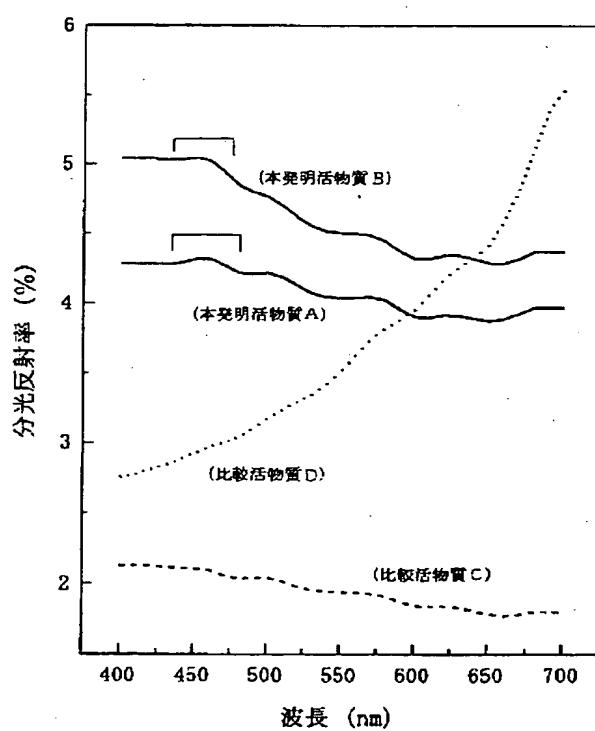
【図9】



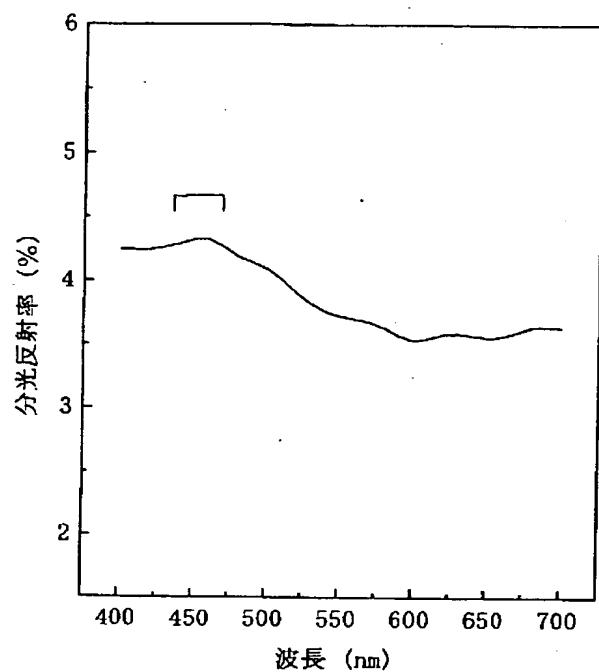
【図11】



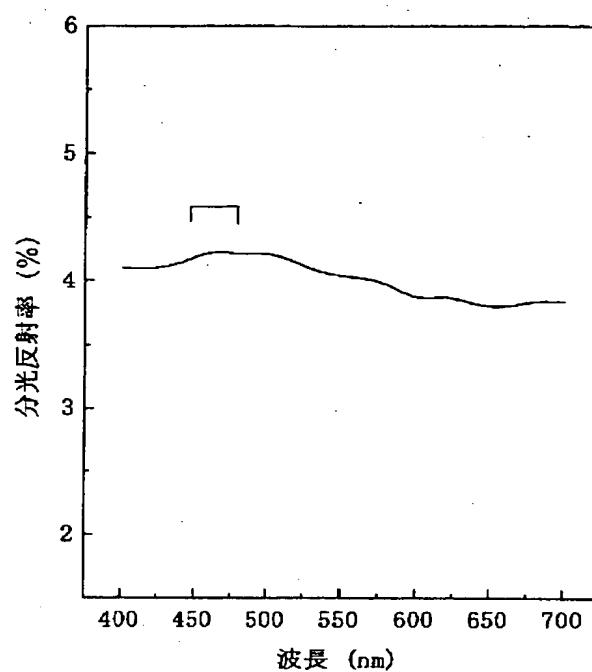
【図12】



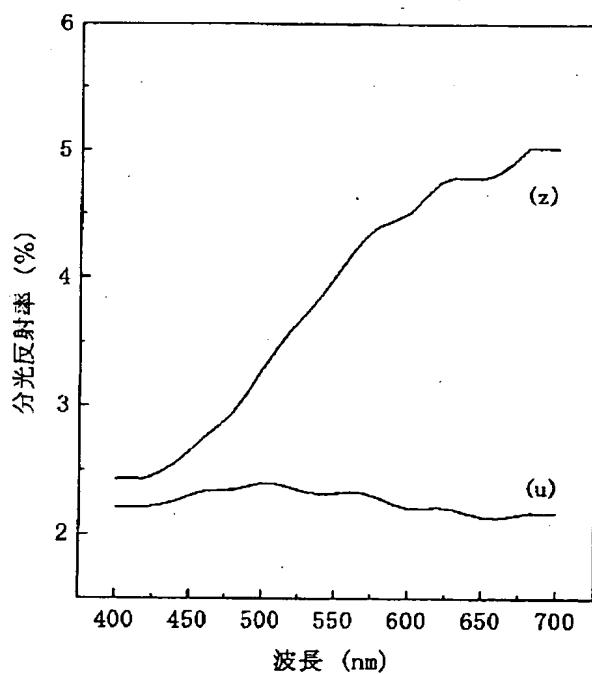
【図13】



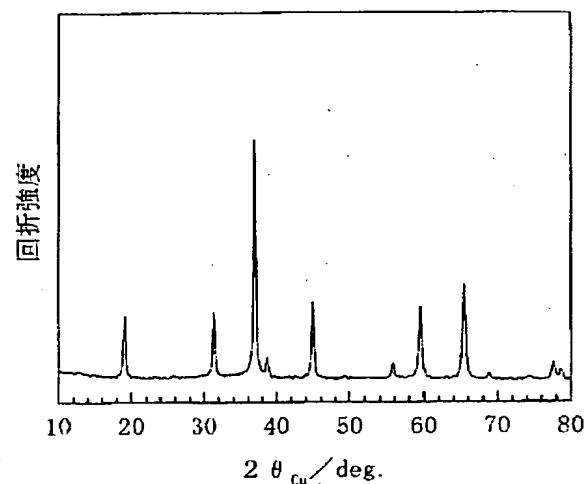
【図14】



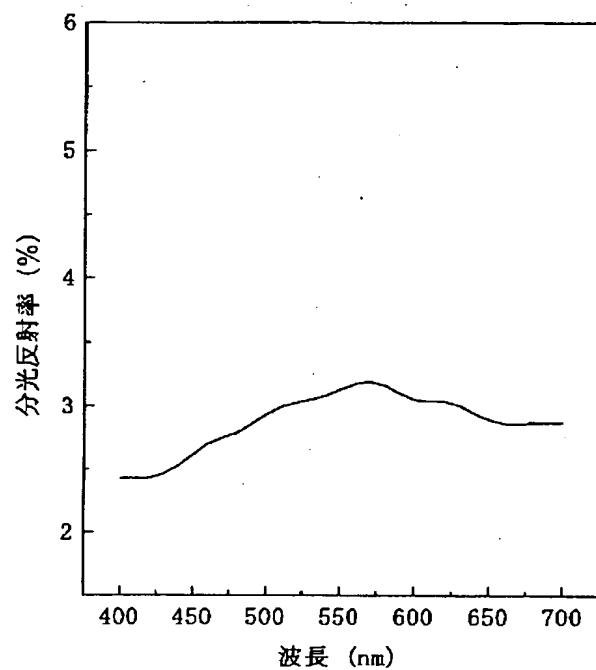
【図16】



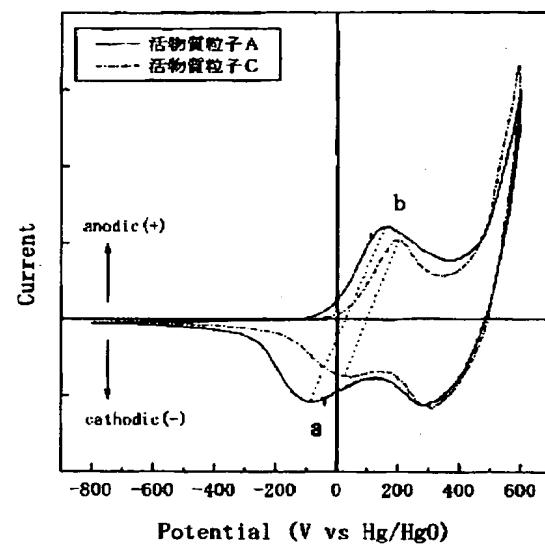
【図17】



【図18】



【図20】



フロントページの続き

(72) 発明者 湯浅 浩次

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内